


ESEARCH LIBRARIES
3 06909910 3



THERMODYNAMI

UND

KINETIK DER KÖ

VON

PROF. Dr. B. WEINSTEI

ERSTER BAND

ALLGEMEINE THERMODYNAMIK UND

UND

THEORIE DER IDEALEN UND WIRK
GASE UND DÄMPFE

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGE

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG
1901

ANKÜNDIGUNG.

Die Lehre von der Wärme hat in den letzten Jahrzehnten durch die Arbeiten von **Villard Gibbs**, v. **Helmholtz**, **Planck**, **Duhem**, **Ostwald** und Anderen eine durchgreifende Aenderung erfahren, durch welche es ermöglicht worden ist, Gebiete, die ihr vorher fern gelegen haben, so insbesondere die Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie, in sie einzubeziehen. Ein zusammenfassendes Lehrbuch hat bisher gefehlt. Der Verfasser hat sich zum Ziele gesteckt ein solches in möglichster Vollständigkeit zu schreiben. Da eine praktische Anwendung der Lehren ohne Kenntniss der Bedingungen, welche das Verhalten der Körper regeln, nicht zu erzielen ist, hat der Verfasser auch die Theorie der Zustandsgleichung der Körper eingehend behandelt. Hierzu war es erforderlich, die Kinetik der Körper einzubeziehen, und dieses ist im vorliegenden Werke in ziemlich umfassender Weise geschehen. Demnach enthält dieses Werk nicht allein die **Thermodynamik**, sondern auch die **Kinetik**, beide so weit durchgearbeitet, als es mit den vorhandenen Mitteln sich ermöglichen liess. Eine grosse Zahl von Untersuchungen sind neu und rühren vom Verfasser selbst her. Ueberall ist auf genaue Prüfung und Anwendung der Theorie Werth gelegt, daher enthält das Werk eingehende numerische Berechnungen, sei es die Anwendung der mathematischen Formeln darzuthun, sei es zu ermitteln, ob eine Hypothese der Erfahrung entspricht. Derartige Berechnungen betreffen besonders die Zustandsgleichungen und sind hier vor allem nöthig, weil es sich um einen der wichtigsten Theile der Physik handelt, in welchem noch sehr viel Unklarheit herrscht. Wiewohl hiernach das Werk nirgend selbst den schwierigeren, mathematischen Untersuchungen aus dem Wege geht und die Theorien analytisch in allen Consequenzen verfolgt, ist es doch auch praktisch angelegt, da den Darlegungen über Erfahrungen gleicher Raum gegönnt ist wie denen über die Theorien. Selbstverständlich konnte es sich dabei nicht um Auseinandersetzungen handeln, welche lediglich dem Gebiete der Experimentalphysik angehören; wegen dieser ist auf die bekannten Lehrbücher verwiesen. Ein sehr eingehendes Inhaltsverzeichniss soll die Brauchbarkeit des Buches erhöhen.

Das Werk ist insbesondere für **Physiker** und **Chemiker** geschrieben, doch werden auch **Astronomen** und **Meteorologen** manches finden, was für sie von Interesse ist.

Der vorliegende erste Band ist den allgemeinen Theorien und der Lehre von den idealen und wirklichen Gasen und Dämpfen gewidmet. Er behandelt die Wärmeerscheinungen überhaupt, geht dann über zu den Hypothesen, welche die Grundlage der Thermodynamik bilden, wobei auch neue Ableitungen aus den mechanischen Principien versucht werden. Es folgt eine Theorie der Zustandsgleichungen der Körper, darauf die Entwickelung der allgemeinen Lehren der Thermodynamik. Nun kommt die vollständige Behandlung der idealen Gase. Es wird ihre Zustandsgleichung untersucht, die kinetische Gastheorie entwickelt, ihre Thermodynamik und Chemie dargelegt, die Bewegungsgleichungen werden abgeleitet, **Maxwell's** Theorie der Gase wird dargestellt, verallgemeinert und discutirt. Untersuchung über Diffusion und Wärmeleitung beschliesst die Behandlung der idealen Gase. Der letzte und wichtigste Abschnitt betrifft die wirklichen Gase und Dämpfe. Hier werden erst die Erfahrungen mitgetheilt, dann werden nach einander Verdampfung und Verflüssigung behandelt, der kritische Zustand wird beschrieben. Verwebt mit diesen Darlegungen sind bereits die Entwickelung und Prüfung der bekannten Zustandsgleichungen von **van der Waals**, **Clausius** und Anderen. Dieser Theil der Arbeit tritt gegen Schluss des Werkes in den Vordergrund und wird auf alle Gleichungen, auch die vom Verfasser abgeleiteten, ausgedehnt. Die Ergebnisse dürften auch rein praktisch von Bedeutung sein.

Braunschweig, im December 1900.

Friedrich Vieweg und Sohn.

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

ERSTER BAND



THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. DR. B. WEINSTEIN

ERSTER BAND

ALLGEMEINE THERMODYNAMIK UND KINETIK UND THEORIE DER IDEALEN UND WIRKLICHEN GASE UND DÄMPFE

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1901

VORWORT.

Für die ältere mechanische Wärmelehre besitzen wir das classische Werk ihres Schöpfers, Clausius, selbst und so ausgezeichnete Handbücher wie das von Zeuner, Rühlmann und Anderen. Ein vollständiges Lehrbuch der neueren Thermodynamik scheint in Deutschland noch nicht herausgegeben zu sein und, soviel ich weiss, auch noch nicht in einem anderen Lande. Was auf Grund der bahnbrechenden Untersuchungen von Villard Gibbs, welche durch Ostwald's Bearbeitung auch bei uns bekannter geworden sind, und von v. Helmholtz, Duhem, Max Planck und Anderen erschienen ist, betrifft vereinzelte Abhandlungen zum weiteren Ausbau dieser Wissenschaft, oder Werke, welche wesentlich solche Abhandlungen zusammenfassen und zu einem Ganzen auf beschränktem Gebiete verbinden, also wesentlich Specialarbeiten der betreffenden Forscher. Hierzu ist in Frankreich das trotz seiner Mängel hervorragende Werk von Duhem: **Le potentiel thermodynamique** und in Deutschland das Buch von Max Planck: **Thermodynamik** zu rechnen, letzteres durch Tiefe und Klarheit der Darstellung ausgezeichnet. Indessen würde ich es nicht unternommen haben, ein solches vollständiges Lehrbuch zu schreiben, wenn ich nicht Manches aus Eigenem hätte beibringen können, denn wer selbst bestrebt gewesen ist, bei dem Ausbau der Wissenschaft wenigstens Dienste zu leisten, entschliesst sich nur schwer, fremde Untersuchungen lediglich zusammenfassend darzustellen.

Mit den Lehren der Thermodynamik habe ich diejenigen der Kinetik der Substanzen verbunden. Hier ist nach den classischen Arbeiten eines Clausius, Maxwell, Boltzmann, O. E. Meyer wenig Neues geschaffen worden. Auch haben wir auf diesem Gebiete bereits so hervorragende zusammenfassende Werke wie das

von O. E. Meyer: Die kinetische Theorie der Gase und
Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie. Nicht leicht
[illegible] zwei [illegible] ganzen Gegenstand betreffenden W
[illegible] der Behandlungsweise
[illegible]. Das Werk von Boltzmann ist von so eindringe
[illegible] origineller Gedanken und scl
[illegible] Untersuchungen, dass man sich durch dasselbe wie d
[illegible] Urwald den Weg zur Klarheit bahnen m
Das von O. E. Meyer, insbesondere in der neuen Aufl
durchwandert man wie einen wohlgepflegten Garten.

Die Kinetik ist neuerdings ein wenig zurückgedrängt wor
Die grossartigen Erfolge der neueren Thermodynamik, insbes
dere auf dem Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie, ha
ihre Bedeutung stark herabgemindert, zumal nach den ers
überraschenden Entdeckungen neue so lange schon auf s
warten lassen und mittlerweile so viel Zweifel an der Berechtigu
ihrer Grundlagen und Methoden entstanden sind. Gleichwohl
ist sie einer Behandlung der Thermodynamik nicht zu entbehr
denn schliesslich bedarf auch diese jetzt so stolze Wissensch
gewisser Angaben, welche ihr anscheinend nur von der Kinet
geboten werden können. Dieses betrifft namentlich die sogenannt
Zustandsgleichungen der Körper. Dem skeptischen Verhalte
mancher Forscher gegenüber diesen aus der Kinetik abgeleitete
Zustandsgleichungen kann man nur entgegensetzen, dass in an
derer Weise man bisher nur zu bedeutungslosen Interpolations
formeln gelangt ist, und dass man die grössten Erfolge jedenfall
mit den von Clausius und van der Waals auf Grund kineti
scher Betrachtungen abgeleiteten Gleichungen erzielt hat.

Ich habe in diesem Buche die Thermodynamik und die Kinetik eng mit einander verknüpft, die beiden Wissenschaften sind fast durcheinandergearbeitet. So eingehend die Theorie behandelt ist, so sollte sie doch stets an die Erfahrung angeschlossen werden, darum enthält das Buch auch zahlreiche numerische Berechnungen nicht allein zur Versinnbildlichung der Theorie, sondern auch zu deren Prüfung. Insbesondere betrifft dieses die Zustandsgleichungen, auf deren kritische Untersuchung und ziffernmässige Ermittelung ich die grösste Mühe verwendet habe. Hier wie kaum irgendwo in der Wissenschaft herrschen falsche Ver-

trauensseligkeit und unberechtigtes Misstrauen dicht bei einander, es schien darum nothwendig, die Geltungsbereiche für beide festzustellen. Kritik hat oft geübt werden müssen an Theorie wie an Erfahrung, doch ist nirgend unterlassen, die abweichenden Ansichten vollständig darzustellen. Seine Meinung hat der Verfasser, wie er wenigstens glaubt, nirgend bevorzugt oder in den Vordergrund gedrängt. Wissenschaft ist kein Vollendetes, sondern Werdendes, und da Niemand das gewaltige Gebiet zu überschauen vermag, muss man allen Anschauungen möglichst gerecht zu werden suchen. Der Verfasser hofft, die Nachsicht des Lesers nicht dadurch verscherzt zu haben, dass er sich selbst etwa als voreingenommen erwiesen hat.

In diesem ersten Bande sind die allgemeinen Lehren der Thermodynamik und der Zustandsgleichungen der Körper behandelt. Sodann ist die Lehre von den idealen und den wirklichen Gasen mathematisch und physikalisch zur Darstellung gebracht. Eigene Untersuchungen des Verfassers schliessen sich an den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, die Theorie der Zustandsgleichungen, das Maxwell'sche Gesetz für die Vertheilung der Geschwindigkeiten in Gasen, die Theorie der mittleren Weglänge der Molekeln in Gasen, die Theorie der Reibung und der Reibungscoëfficienten, die Maxwell'sche Theorie der Gase, das Verhalten der wirklichen Gase u. s. f. an. Es dürfte Manches in den theoretischen Betrachtungen klarer gestellt und der Erfahrung näher gebracht sein. Die Literatur habe ich, wie die Anmerkungen unter dem Text und die Angaben im Text darthun werden, so viel als möglich berücksichtigt. Sollte etwas übersehen sein, so bitte ich um Entschuldigung, das Material ist allzu massenhaft angewachsen. Auch mache ich nirgend auf Priorität für das Richtige Anspruch; es kommt in der Wissenschaft nicht darauf an, wer etwas Richtiges gefunden hat, sondern nur dass es gefunden ist.

Bei dem Lesen der Correcturen ist mir Herr Dr. Stadthagen behülflich gewesen, wofür ich nicht unterlassen will, ihm meinen Dank auszusprechen.

Zum Schluss gestatte ich mir noch folgende Bemerkung.

Der Leser wird bemerken, dass die Untersuchungen im letzten, vielleicht wichtigsten Capitel dieses Bandes, die wirklichen

Gase betreffend, nicht so befriedigend auslaufen, als wünschenswerth wäre, dass sie fast mit einem non lique Bezug auf die Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung ei Der Grund liegt einerseits in der Unvollkommenheit der The andererseits aber — und, wie ich glaube, überwiegend — in Mängeln der gegenwärtig vorhandenen Angaben über das v liche Verhalten der Körper. Sieht man nur auf die Me dieser Angaben, so bleibt nicht viel zu wünschen übrig, al das Material ist nur zu einem unverhältnissmässig geringen T verwerthbar. Auch ganz abgesehen von den naturgemäss handenen Abweichungen zwischen den Angaben der verschiede Forscher muss man vielfach über den Mangel eines Systems den experimentellen Ermittelungen klagen, namentlich aber ü die Art der Veröffentlichung der Ergebnisse. Das grossartige B spiel Regnault's, der selten unterlässt, die unmittelbaren Erge nisse seiner Experimente mitzutheilen und jeden Umstand aufs G naueste zu wahren, so dass man seine Angaben fast überall co troliren kann, hat leider nur wenig Nachahmung gefunden. Me bekommt man vielfach überrechnete, interpolirte und ausgegliche Zahlenreihen oder glatt gezogene Curven. Findet man A weichungen gegen die Theorie, so weiss man nicht, ob sie diese Theorie oder den Beobachtungen zur Last fallen, denn ein Uebersicht über den Werth dieser Beobachtungen zu gewinne bemüht man sich vergebens. Man würde den betreffenden For schern Unrecht thun, wenn man ihnen hieraus einen Vorwur machen wollte, sie sind meist nicht in der Lage, die sehr kost spielige Veröffentlichung des gesammten Beobachtungsmateriale zu bewirken. Dazu kommt noch, dass die Ausführung der Untersuchungen selbst ausserordentliche Mittel und Zurüstungen erfordert, wie sie einzelnen Gelehrten und selbst den Universitätsinstituten nicht zur Verfügung stehen. Auch Regnault hat mit grossen Staatsmitteln gearbeitet, und doch übersteigt das, was wir von Beobachtungen über das Verhalten der Körper immer noch erwarten müssen, bei Weitem dasjenige, was wir von diesem Forscher bereits besitzen. Da auch ein grosses Maass von Selbstverleugnung dazu gehört, so weit aussichtslose Untersuchungen, bei denen erhebliche qualitative Ergebnisse nicht so sehr in Aussicht stehen zu unternehmen, und da solche Untersuchungen

auch physisch die Kräfte des Einzelnen übersteigen, wird man, angesichts der ausserordentlichen Bedeutung, ja der Nothwendigkeit der Ermittelungen für den weiteren Fortschritt der Wissenschaft, sich an die Hülfe des Staates wenden müssen, der allein die Mittel hat, sie zu organisiren und durchzuführen. Wir Deutschen sind bereits glücklicherweise in dem Besitze der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Von dieser dürfen wir die Ausfüllung der Mängel in unseren Erfahrungen über das wirkliche Verhalten der Körper, zunächst der Gase und Dämpfe, erwarten und erhoffen. Bis jetzt ist man kaum im Stande, die Theorie auch nur qualitativ mit der Erfahrung zu vergleichen.

Dieses musste ich zum Ausdruck bringen. An Mühe in der Kritik und Sicherung der Theorieen durch die Erfahrung hat es der Verfasser nicht fehlen lassen, wie der Leser hoffentlich insbesondere aus den letzten Capiteln des Buches ersehen wird, denn es war mein Hauptbestreben, ein Werk zu schreiben, welches Theorie und Erfahrung gleich sorgfältig behandelt.

Berlin, im November 1900.

Weinstein.

INHALTSVERZEICHNISS.

Erstes Capitel.

Wärme und Wärmeerscheinungen.

Zweites Capitel.

Die Grundlagen der Wärmelehre.

Sechstes Capitel.

Thermisches Verhalten der idealen Gase.

Siebentes Capitel.

Bewegung, Reibung und Wärmeleitung in idealen Gasen. Maxwell's Theorie der Gase.

Achtes Capitel.

Die wirklichen Gase.

Erstes Capitel.

Wärme und Wärmeerscheinungen.

1. Begriff der Thermodynamik.

Ehe die Thermodynamik der Gase selbst dargelegt wird, ist es nöthig, die allgemeinen Lehren dieses Abschnittes der Physik vorzuführen und auseinanderzusetzen. Es betrifft dieses die in der Thermodynamik überhaupt behandelten Vorgänge und Erscheinungen sowie die Grundlagen, welche zu ihrer zusammenfassenden mathematischen Bearbeitung erforderlich sind.

Allgemein gehören zum Wissensgebiet der Thermodynamik, wie schon der Name andeutet, alle diejenigen Vorgänge, bei welchen Wärme in irgend einer Weise mitwirkt. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Wärme diese Vorgänge hervorbringt, oder aus diesen Vorgängen selbst erst entspringt, es kommt nur darauf an, dass sie irgendwie an dem Vorgange betheiligt ist.

2. Bewegung der Wärme; Wärmeabstufungen.

Bei manchen Vorgängen scheint nur die Wärme als solche in Betracht zu kommen, so wenn Wärme in Körpern oder von Körper zu Körper sich bewegt. Geschieht diese Bewegung durch sichtbare oder fassbare gewöhnliche Substanz, so sagen wir „die Wärme strömt" von Ort zu Ort oder sie wird von Ort zu Ort „geleitet"; geht sie durch den anscheinend leeren Raum vor sich, so „strahlt" die Wärme wie Licht. Diese rein thermischen Vorgänge sind sehr charakteristisch und treten stets in Erscheinung, wenn Körper „verschieden warm sind". Sie können bewirken, dass ein Körper an einer und derselben Stelle ständig wärmer oder ständig kälter wird oder bald mehr, bald weniger warm ist. Immer aber streben sie dahin, vorhandene Differenzen auszugleichen, und sie gleichen sie aus, wenn diese nicht fortdauernd ...end welche Ursachen immer aufs Neue hervorgerufen werden. ... Ausgleichung nicht zu Stande, so wird wenigstens ein Zu-

stand möglich geringster Differenz erstrebt und meist bald erreicht. Wie bald die Ausgleichung erfolgt oder dieser Zustand möglich geringster Differenz in der Wärme eintritt, hängt ausser von etwaigen fremden Einwirkungen noch von der Beschaffenheit der Körper ab, innerhalb deren oder zwischen denen die Wärme sich bewegt. Je rascher es geschieht, desto besser „leiten" die Körper. Gute Beispiele hierfür sind stabförmige Körper, deren eines Ende in eine Flamme gehalten oder einer Flamme genähert wird. Sie sind am heissesten an dem der Flamme zugekehrten, am kühlsten an dem entgegengesetzten Ende. Die Erhitzung schreitet aber vom heissen Ende zum kühlen fort, und um so rascher fort, je besser die Stäbe die Wärme leiten. Ist sie auch am abgewandten Ende niemals so gross wie an dem der Flamme zugewandten, so ist sie doch erheblich grösser bei Stäben aus Silber als bei solchen aus Glas, und ein gewisser Grad derselben tritt auch bei jenen viel rascher ein als bei diesen. Dass auch die Gestalt der Körper, die Beschaffenheit ihrer Oberfläche, die Umgebung u. s. f. mitentscheidend ist, habe ich nur hervorzuheben. Kommen hiernach auch bei diesen anscheinend rein thermischen Vorgängen die Eigenschaften der Körper selbst in Frage, so ist doch der ganze Vorgang ein solcher, der nur die Wärme betrifft; was in den Körpern geschieht, wird nicht untersucht, und in der That weiss eigentlich Niemand sicher, auf welchem Processe die „Leitung" oder „Strahlung" der Wärme beruht. Die Vorstellungen, die man hierfür entwickelt hat, und die wir noch kennen lernen werden, machen nicht den Anspruch auf alleinige Zulässigkeit. In der Theorie finden sie ihren Ausdruck in der Einführung gewisser thermischer Constanten, wie Wärmeleitungsfähigkeit, Diathermanität u. s. f. Hervorzuheben aber ist das Gesetz, dass, anscheinend völlig unabhängig von den Körpern, in denen diese thermischen Vorgänge sich abspielen, die Wärmebewegung niemals anders als von den wärmeren Stellen nach den kälteren Stellen gerichtet ist. Wärmebewegung allein von kälteren nach wärmeren Stellen kommt in der Natur, so viel wir wissen, niemals vor.

Das betrifft offenbar eine Eigenschaft der Wärme, und jeder wird bereit sein, die Richtigkeit derselben aus tausend Beispielen des alltäglichen Lebens zu erhärten. Indessen ist die Auffassung dieses Gesetzes mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Ich werde auf diese erst später eingehen können. An dieser Stelle sei nur eine hervorgehoben, die auch aus anderen Gründen zur Sprache kommen muss. Wann ist eine Stelle wärmer als eine andere? Wenn sie sich wärmer anfühlt. Aber das Unterscheidungsvermögen hierfür schwindet bald, wenn die Wärme oder die Kälte einer Stelle einen gewissen Grad überschritten hat. A[illegible]ch dem Gefühl würden wir nur innerhalb eines sehr eng[illegible] zwischen wärmeren und kälteren Körpern unterscheiden, [illegible] empfindlich wir innerhalb gewisser Ab-

stufungen für Wärmeunterschiede sind — wie gering ist zum Beispiel für den Menschen das Intervall von der tödtlichen Kälte bis zur ebenso tödtlichen Fiebergluth — so unempfindlich sind wir für solche Unterschiede, wenn die bezeichneten Grenzen nach der einen oder anderen Richtung überschritten werden; die Wirkungen sehen und empfinden wir (in Frostbeulen, Brandwunden u. s. f.), wir können aber bald nicht mehr unterscheiden, ob sie in dem einen Falle durch eine wärmere oder kältere Stelle hervorgebracht sind als in einem anderen. Aus der Wärme allein scheint es überhaupt kaum möglich zu sein, wärmere Stellen von kälteren anders als mittelst Umkehrung des obigen Satzes zu definiren, dass nämlich eine Stelle wärmer ist als eine andere, wenn die Wärme sich von ihr zu dieser bewegt. Dann freilich hätten wir es nicht mehr mit einer Eigenschaft der Wärme zu thun, sondern lediglich mit einer Definition, die nur dadurch höheren Werth erhielte, dass wir ihrer in einem gewissen Intervall entbehren könnten, in welchem dann der Satz selbst bestehen bliebe. In solchen Fällen pflegt man in der Physik die Erfahrung ideell fortzusetzen. Man stellt sich Wesen vor, welche die Fähigkeit, die uns nur in beschränktem Umfange zukommt, ins Unbegrenzte und gleich wie wir in diesem beschränkten Umfange besitzen, und dehnt die Sätze nach beiden Richtungen hin aus. Doch sind die Betrachtungen über die Correspondenz zwischen Empfindung und Reiz, um solche handelt es sich hier offenbar, so schwierig und trotz der glänzenden Arbeiten eines Weber, Fechner, Helmholtz noch so unsicher, dass der Physiker ihnen, wenn er andere Mittel hat, um seine Angaben bestimmt zu fassen, gerne aus dem Wege geht.

3. Natur der Wärme.

Solche Mittel würden wir aus der Wärme allein entnehmen können, wenn wir wüssten, was eigentlich Wärme ist. Weil ich nicht allein von der Thermodynamik handeln will, sondern auch von der Zustandsgleichung der Gase, bei welcher eine mit der Wärme auf das engste verbundene Grösse, die Temperatur, in Frage kommt, will ich gleich hier auf diese Angelegenheit genauer eingehen. Früher hat man geglaubt, Wärme wäre eine besondere Art Flüssigkeit, die nicht wägbar und nicht fassbar ist und alle Körper zu durchdringen vermag, ein Imponderabile. Ein Körper sollte dann wärmer als ein anderer sein, wenn er mehr von dieser Flüssigkeit besitzt als dieser, und die Flüssigkeit sollte zum Theil aus ihm in diesen übergehen, wie Luft aus einem lufterfüllten in einen luftentleerten Raum übergeht, bis beide Körper gleich viel von dieser Wärmeflüssigkeit hätten, was wiederum dem Beispiele mit der Luft entspricht. So weit ist auch alles in Ordnung und für Definition und Vorstellung zweckmässig. Allein seit dem Beginne unseres Jahrhunderts lernte man mehr und

mehr Thatsachen kennen, die der Annahme, dass die Wärme ein Körper sein könnte, durchaus widersprechen. Wir vermögen absolut nicht anzugeben, wie eine wirkliche Substanz je verschwinden oder je plötzlich entstehen könnte; Wärme aber kann vollständig zum Verschwinden gebracht und wiederum von uns geschaffen werden, ohne dass wir sie im ersten Falle an anderen Stellen vorfinden oder im zweiten Falle von anderen Stellen entnehmen. Das Auskunftsmittel, das man bei der Elektricität anwendet, wo Analoges stattfindet und analoge Erklärungen zu Hülfe genommen wurden, schlägt hier fehl, weil wir nur eine Wärme kennen, während es zwei sich ausgleichende Elektricitäten giebt. Bald erkannte man, dass Wärme auch nach anderer Richtung keine Aehnlichkeit mit körperlicher Substanz hat.

Körper nämlich vermögen Arbeit zu leisten, aber bald thun sie es, bald thun sie es nicht, und bei näherer Betrachtung der Verhältnisse sieht man, dass immer noch ein Anderes dabei in Frage kommt, was mit den Körpern als solchen nicht nothwendig zusammenhängt. Man nennt dieses Andere bekanntlich die bewegende oder wirkende Kraft. Deren bedarf es noch ausserdem, wenn ein Körper Arbeit leisten soll, selbst wenn er vollkommen frei ist, diese Arbeit zu leisten. Das, was er zu leisten vermag, das hängt allerdings auch von seiner eigenen Substanzialität ab, aber auch von der bewegenden Kraft. Welche Differenzen in dieser Hinsicht vorhanden sind, kann man an der an sich so [illegible] Gravitation und der so immensen elektrischen Kraft sehen. Körper sind zwar arbeitsfähig, sie leisten aber Arbeit nur unter [illegible] Antrieben, oft auch unter inneren, wenn [illegible] werden. Wir sprechen deshalb von der [illegible] der Körper [illegible] diese Körper äusseren oder [illegible] und nennen diese Energie latent, potentiell oder [illegible] als Arbeit noch nicht in die Erscheinung [illegible] actuell oder kinetisch, wenn die Arbeit [illegible]

[illegible] als potentielle oder actuelle, [illegible] in Folge der Einwirkung [illegible] Kräften)

[illegible] Wärme, hier ist von einer [illegible] zur Arbeit [illegible] darauf hin: [illegible] Wenn wir vor- [illegible] Natur sehr ver- [illegible] elektrische, elek- [illegible]

[illegible] und

[illegible]

Die Erkennung dieser Thatsache hat einen der gewaltigsten Fortschritte in unserer Wissenschaft und der Naturbetrachtung überhaupt bewirkt, worauf wir später noch zurückkommen werden.

Es fragt sich nun, wie viel dadurch für die Einsicht in die Natur der Wärme gewonnen ist? Je nach dem Standpunkte: alles oder wenig. Für diejenigen Naturforscher, welche in dem ganzen Weltgetriebe nichts anderes sehen als stetige Umwandlungen von Energieen in einander, enthält der Satz, die Wärme ist eine Energie, alles, was zur Erkenntniss oder Vorstellung nöthig ist. Für diejenigen dagegen, welche zwischen der Erscheinungs*welt* und den Erscheinungen darin unterscheiden, ist die Frage noch nicht befriedigend gelöst. Zunächst handelt es sich um den *Träger* der Erscheinung. In dieser Hinsicht ist zu bemerken, dass wir einstweilen noch zwischen zwei Arten von Trägern für Erscheinungen unterscheiden, den gewöhnlichen Substanzen und dem Aether. Ist der Träger der Energie „Wärme“ Substanz oder Aether? Es scheint, als ob beides in Frage kommt, für strahlende Wärme sind wir nach Analogie der Lichterscheinung gewöhnt, Aether als Träger anzunehmen, für die geleitete Wärme Substanz. Es ist aber zu bemerken, dass Vorgänge im Aether selbst unseren Sinnen nicht zugänglich scheinen, dass sie für uns erst bemerkbar werden, wenn sie aus dem reinen Aether in die Körper gelangen. Dadurch ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der Träger auch dann noch der Aether bleibt; in der That wird dieses ja beispielsweise in der Wellenlehre des Lichtes vom Träger des Lichtes angenommen. Die Substanz hat dann nur auf den Vorgang im Träger einen Einfluss oder die Substanz wird vom Träger durch den in ihm stattfindenden Vorgang in Mitleidenschaft gezogen, und dadurch kommt der Vorgang für uns zur Wahrnehmung und gewinnt es den Anschein, als ob die Substanz selbst der Träger ist. Wäre für uns ein Vorgang in reinem Aether auffassbar, so könnte hiernach für die Sinne dieser Vorgang von dem in der Substanz stattfindenden durchaus verschieden sein. Dieses wird in der That angenommen. Indessen hat gerade die Wärme einen so auffallenden Einfluss auf die Substanz selbst und ist anscheinend so innig mit Substanz verknüpft, dass man es fast als selbstverständlich behandelt, dass sie an Substanz gebunden ist, wo sie auf Substanz einwirkt und nicht an den Aether, selbst nicht in dem Falle, wo sie, wie bei der strahlenden Wärme, aus dem Aether in die Substanz gelangt. Wiewohl Beweise hierfür nicht vorhanden sind, und es vielmehr der überall erstrebenswerthen Einfachheit der Annahmen entsprechen würde, lieber den Aether allein zum Träger der Wärmeerscheinungen zu machen, hat sich dieses doch nicht als zweckmässig erwiesen. Da wir jedoch den Aether weniger und weniger zu entbehren im Stande sind, ist es wohl möglich, dass schliesslich auch die Wärmeerscheinungen auf ihn als den eigentlichen Träger werden zurückgeführt werden. *Einstweilen gehen wir von dem Grundsatze aus, dass, wo*

Wärme in und von Substanz wirkt, die Substanz ihr Träger ist, dass jedoch diese Substanz vermöge der Wärmeerscheinung auf den Aether wirken und in ihm einen Vorgang hervorrufen kann, der, fortgepflanzt und auf andere Substanz übertragen, dort wieder als Wärme zum Vorschein kommen kann.

Eine zweite Frage knüpft sich an die Art der Energie, welche als Wärme aufgefasst wird. Dass eine solche Frage überhaupt gestellt werden darf, hat seinen Grund darin, dass jede Energie, wie die Erfahrung gelehrt hat, in andere Energie verwandelbar ist, beispielsweise Wärme in Energie des mechanischen Druckes, in chemische Energie, elektrische u. s. f. Die Vermuthung liegt nahe, dass am Ende alle Energie überhaupt nur eine Energie ist in verschiedener Erscheinung; und eigentlich sträubt sich der Menschenverstand dagegen, anzunehmen, dass wirklich Verschiedenartiges in einander verwandelt werden kann. Zuwider läuft es dem Menschenverstande nicht, und was neuerdings einer unserer grössten Chemiker hervorgehoben hat, dass, wenn Elemente einen neuen Körper zusammensetzen, es durchaus nicht gesagt ist, dass in dem Körper die Elemente unversehrt (das heisst mit allen ihren Eigenschaften) vorhanden sind und nicht vielmehr sich eben in den Körper verwandelt haben, ist als durchaus richtig anzuerkennen. Nur hilft uns das nichts, denn die Natur wird uns dadurch nicht verständlicher, und das andere Verfahren hat wenigstens den Vortheil, eine bequeme und mnemotechnisch sehr vortheilhafte Ausdrucksweise an die Hand zu geben. Vielleicht ist es auch weniger unverständlich, wenn man annimmt, alle Energieen sind qualitativ nur von einer Art, daher für die Erscheinung, in der sie spielen, nach der Quantität und Form verschieden, und die Umwandlungen der Energieen in einander sind Umwandlungen in der Quantität und Form (was uns ganz verständlich scheint), als wenn man ganz unzusammenhängende Arten von Energieen annimmt und diese sich in einander umwandeln lässt. Vorsichtshalber ist noch Verschiedenheit der Form zugelassen neben der der Quantität; was diese Verschiedenheit aber bedeuten möchte ohne Verschiedenheit der Art, kann leicht in einem Beispiele gezeigt werden, während es in Worte schwer zu fassen ist. Alle Bewegung ist nur einer Art, denn für alle gelten genau die nämlichen Gesetze, und alle bestehen in Ortsveränderungen. Aber die Bewegung eines Pendels ist von der einer fortgeschleuderten Kugel der Form nach verschieden, ebenso die Schallbewegung von der Wellenbewegung im Meere oder von der Fallbewegung eines Körpers u. s. f. So können wir von allen Energieen der Bewegung als der Art nach gleich, aber je nachdem es die Energie einer Pendel-, Schall-, Wellen-, Fallbewegung u. s. f. ist, der Form nach verschieden sprechen, wiewohl alle denselben Ausdruck haben.

Noch eines dürfte vielleicht nicht ohne Bedeutung sein: Geht man von der Annahme verschiedenartiger Energieen aus, dann ist es eigentlich schwer zu verstehen, warum die Naturerscheinungen für uns so immens complicirt sind, wenn man nicht zugleich eine grosse Zahl solcher verschiedenartigen Energieen voraussetzt. Das hat offenbar hier seine Schwierigkeiten, dagegen nicht in der ersten Annahme, denn Quantitäten gehen stetig in einander über, und selbst verschiedene Formen thun es, und dadurch bildet sich die Vielheit ganz von selbst. Ich glaube hiernach, dass der Wunsch der Mehrzahl der Fachgenossen, die Vielartigkeit möglichst einzuschränken, durchaus berechtigt ist.

Nunmehr stellt sich die Frage so: Kann man annehmen, dass die Energie „Wärme“ der Art nach mit einer der anderen bekannten Energieen identisch ist? Die Frage ist lange Zeit hindurch mit grosser Zuversicht bejahend beantwortet worden, man hat auch die Energie angegeben, mit der sie identisch sein soll, nämlich die Energie der Bewegung. Die Energie Wärme soll also Bewegungsenergie sein. Diese Annahme kann aber nur in Verbindung mit einer anderen bestehen, welche indess schon lange von Physikern und Chemikern gemacht worden ist, und in manchen Gebieten der Physik und in der Chemie fast axiomatisch behandelt wird, nämlich derjenigen, dass Körper aus einzelnen Individuen, Molekel nennt man sie, zusammengesetzt sind.

Wärme soll Bewegungsenergie dieser Molekel sein. In jedem Körper, der Wärme hat, sollen sich also die Molekel bewegen, die Energie dieser Bewegung ist die Wärme, ihr Maass das Maass der Wärme.

Es handelt sich noch um die Form der Bewegung. Die Molekel können hin- und herfliegen, fortschreitende Bewegung haben, oder schwingen, oder sich abwechselnd zusammenziehen und ausdehnen (pulsiren) oder in ihrer Masse selbst vibriren, indem sie ihrerseits aus noch kleineren Individuen zusammengesetzt sind, aus Atomen, die Bewegungen aufweisen. Die Energie welcher dieser Bewegungen kann als Wärme angesehen werden? Diese Frage lässt sich im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht beantworten, früher nahm man allein die fortschreitende Bewegung der Molekel als Ganzes in Anspruch. Es scheint nicht, dass das allgemein zulässig ist, doch werde ich auf diese Angelegenheit später zurückkommen. Einstweilen genügt das Vorstehende.

Mit Hülfe der Anschauung von der Wärme als Bewegungsenergie der Molekel hat man eine sogenannte kinetische Theorie der Wärme aufgebaut, und namentlich bei den Wärmevorgängen in Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten zum Theil glänzende Erfolge erzielt. Clausius, Maxwell und Boltzmann sind die genialen Forscher, denen wir fast alles in dieser Theorie Errungene zu verdanken haben. Neuerdings ist diese Theorie etwas in Miscredit gerathen; einerseits

hat man bemerkt, dass ihre Rechnungsgrundlagen stark discutabel sind, andererseits scheint sie nicht das erfüllt zu haben, was man von ihr erwartete; namentlich der Umstand, dass noch kein Versuch hat gemacht werden können, die starren Körper in diese Theorie einzubeziehen, hat ihr viel Abbruch gethan. Indess ist nicht zu vergessen, dass — aus Gründen, die der Leser noch kennen lernen wird — die Theorie ungemein complicirt ist. Es ist zum Theil sogar erstaunlich, wie man mit so schwierigen Rechnungen, wie sie diese Theorie erfordert, so viele und auffallende Ergebnisse hat erzielen können. Es kommt noch dazu, dass wir gar keinen anderen Weg sehen, hinsichtlich gewisser Fragen ohne diese Theorie zu irgend einer Aufklärung zu gelangen, und so hat dieselbe auch noch eine eminent praktische Bedeutung.

4. Wärmeäquivalent.

Wir haben bis jetzt die Wärme für sich betrachtet und gesehen, dass sie, auch abgesehen von allen Hypothesen über ihre Art, jedenfalls Energie ist. Da alle Energieen in einander umwandelbar sind, ist auch Wärme in jede andere Energie verwandelbar. Man ist übereingekommen, der Quantität nach alle Energie durch eine Energie zu messen, die man aus der Mechanik entnommen hat. Conventionell wurde hierfür früher die Energie benutzt, mit welcher ein Gewicht beim Herabfallen aus bestimmter Höhe in Folge der Schwerkraft am Boden anlangt; genauer und in bestimmten Einheiten angegeben, die Energie, welche ein Gramm beim Aufschlagen auf eine in der Höhe der allgemeinen Meeresfläche liegende Stelle unter 45° Breite hat, wenn es aus der Höhe von einem Centimeter herabfällt und durch luftleeren Raum fährt. Offenbar handelt es sich dabei um Energie in Folge der Anziehungskraft der Erde auf den Körper und des Körpers auf die Erde. In solcher Einheit kann man in der That die Energie Wärme messen. Julius Robert Mayer hat das zuerst gethan. Nimmt man nämlich diejenige Quantität Wärme, welche durch Abkühlung von 1 g Wasser von 1° C. auf 0° C. gewonnen werden kann, so hat man nahezu eben so viel Energie, als 42 500 der vorstehend angegebenen Einheiten ausmachen, also als eine Masse von 42 500 g beim Aufschlagen auf den Erdboden hat, wenn sie unter den angegebenen Umständen aus der Höhe 1 cm herabfällt oder als 1 g hat, wenn es von 425 m Höhe herabfallt (der erstere Ausdruck ist besser). Julius Robert Mayer hat diese genaue Zahl nicht ermittelt, sondern eine davon stark abweichende berechnet, aber die geniale That bestand eben darin, dass er den Weg hierzu fand. Joule hat durch sorgfältige Experimente jene Zahl wirklich bestimmt; man schmälert sein Verdienst nicht, wenn man das noch grössere J. R. Mayer's hervorhebt. Bekannt ist die Zahl als das mechanische Wärmeäquivalent.

Wissenschaftlich ist es zweckmässiger, sie in Einheiten auszudrücken, welche allgemein in der Physik Anwendung finden, also in sogenannten „absoluten Einheiten". Hierfür dienen nunmehr Centimeter, Gramm, Secunde (cm, g, s)[1], und die Umrechnung nach bekannten Principien ergiebt für das mechanische Wärmeäquivalent, das mit J bezeichnet werden soll:

$$J = 42\,200\,000\,g\,\frac{cm^2}{s^2}.$$

Bekanntlich heisst die Wärmemenge, welche durch Abkühlung von 1 g Wasser von 1° C. auf 0° C. gewonnen wird, eine Gramm-Calorie (g-Calorie).

Eine Grammcalorie Wärme ist also 42,2 Millionen Arbeitseinheiten (Ergs).

Ebenso viel Energie ist selbstverständlich die Wärme, deren es bedarf, um 1 g Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erwärmen.

Hiernach ist man stets in der Lage, Wärmemengen in absolute Einheiten, in Ergs, umzurechnen; man vergleicht sie zunächst mit der Wärme 1 g-Calorie und multiplicirt die Zahl mit der obigen Zahl J. Umgekehrt erhält man Zahlen, die in absoluten Arbeitseinheiten, in Ergs, ausgedrückt sind, in g-Calorien, wenn man sie durch J dividirt. Auf diese Weise ist es ermöglicht, Wärme mit allen anderen Energieen zu verbinden, für welche ihre Aequivalente in absoluten Arbeitseinheiten gleichfalls bekannt sind, sie also mit diesen in mathematische Formeln zusammenzustellen. Hier werden wir es nur noch mit mechanischen Energieen zu thun haben.

5. Specifische Wärme und Temperatur.

Die Wärme, Körpern mitgetheilt, macht sie wärmer, verleiht ihnen eine höhere Temperatur für das Gefühl, wie man sagt. Indessen wäre die Annahme, dass man Temperaturen wie Wärme messen kann, jedenfalls unrichtig, denn die einfachsten Erfahrungen zeigen schon, dass dieselbe Wärmemenge, verschiedenen Körpern zugeführt, ganz verschiedene Temperaturerhöhung für das Gefühl herbeiführen kann; ja bei einem und demselben Körper kann die Temperaturerhöhung verschieden ausfallen, je nach dem Zustande, in dem er sich befindet, manchmal tritt überhaupt keine Temperaturerhöhung ein, wenn man dem Körper Wärme zuführt. Wärmezufuhr, Erwärmung, ist also zunächst nicht immer gleichbedeutend mit Temperaturerhöhung, und je nach den Verhältnissen von ganz verschiedener Bedeutung. Temperaturerhöhung hängt durchaus von den Körpern selbst ab und von ihrem Zustande, und ausserdem von der Wärmezufuhr. Ist die zu-

---

[1]) In der Physik hat sich dafür das kürzere Symbol (c, g, s) eingebürgert, amtlich ist aber die Bezeichnung für Centimeter cm, nicht c.

geführte Wärme $\varDelta Q$ und die Temperaturerhöhung $\varDelta \vartheta$, so kann man zwar immer setzen

$$\varDelta \vartheta = \alpha \varDelta Q,$$

aber α ist nicht constant, sondern von Körper zu Körper und bei demselben Körper von Zustand zu Zustand verschieden, manchmal sogar 0. Man nennt das Reciproke von α, also $\frac{1}{\alpha} = c$ die specifische Wärme des Körpers in dem betreffenden Zustande. Da übrigens die Erwärmung naturgemäss um so kleiner sein muss, je grösser der durch eine bestimmte Menge Wärme zu erwärmende Körper ist, so hat die Grösse c nur eine bestimmte Bedeutung, wenn alles auf gleiche Verhältnisse, Massen oder Volumina bezogen wird. Gewöhnlich bezeichnet man diejenige Wärme, welche bei einer Massen- oder Volumeneinheit (1 g oder 1 ccm) der Substanz erforderlich ist, um ihre Temperatur um eine Einheit zu erhöhen, als die specifische Wärme des Körpers in dem betreffenden Zustande.

Aber was ist nun eine Einheit der Temperatur? Das Gefühl giebt uns, wie schon gesagt, keine Möglichkeit, Erwärmungen zu messen. Es bedarf also anderer Mittel. Diese werden durch die Thermometer geboten; aber diese wieder sind offenbar ganz willkürlich eingerichtet, wie schon aus der Thatsache hervorgeht, dass es davon drei, eigentlich sogar unzählig viele giebt. Die kinetische Theorie der Wärme geht von vornherein von der Annahme aus, dass die Temperatur eines Körpers stets in einer und derselben Weise der Bewegungsenergie der kleinsten Theilchen der Körper proportional ist. Da diese Energie aber die fühlbare Wärme selbst sein soll, die der Körper hat, so würde hiernach die Temperatur eines Körpers stets in einer und derselben Weise seinem Wärmeinhalte proportional sein. Dieser Proportionalitätsfactor wäre die absolute specifische Wärme des Körpers.

Hier scheint ein Widerspruch gegen das vorher Angegebene zu sein, da trotz Wärmezufuhr unter Umständen gar keine Temperaturerhöhung eintreten soll. Der Widerspruch ist nur scheinbar. Wir müssen schliessen, dass in diesem Falle in der That durch die Wärmezufuhr keine Erhöhung der Bewegungsenergie der Molekel bewirkt wird, also keine Vermehrung der fühlbaren Wärme. Die Wärme geht aber trotzdem, was sie ja auch nicht kann, nicht einfach verloren, sie thut nur etwas anderes, als die fühlbare Wärme des Körpers vermehren. Die Erfahrung giebt hierüber unzweideutigste Auskunft. In der That verursacht die Zufuhr von Wärme fast immer noch irgend etwas anderes als Vermehrung der Bewegungsenergie der Molekel, sie dehnt die Körper aus oder lässt sie sich zusammenziehen, sie verdampft, schmilzt, sublimirt sie, ändert ihre chemische Constitution, ihr elektrisches, magnetisches, optisches Verhalten u. s. f. Kürzer ausgedrückt, die Energie Wärme, Körpern zugeführt, erscheint in diesen

nicht immer als Energie Wärme, sondern auch in anderen Energiearten, als mechanische, chemische, elektrische, magnetische, optische Arbeit. Der Theil, der zur Vermehrung der Bewegungsenergie der Molekel dient (der fühlbaren Wärme), bewirkt Temperaturerhöhung, der andere Theil irgend etwas anderes, was mit Wärme an sich gar keine Aehnlichkeit zu haben braucht. Ganz Gleiches gilt von Wärmeentziehung, nicht alle entzogene Wärme ist der Bewegungsenergie entzogen, ein Theil stammt aus anderen Energieen, indem Zusammenziehen, Gefrieren, Condensiren u. s. f. eingetreten ist; als Temperaturerniedrigung erscheint nur der Theil, der der Energie der Molekularbewegung verloren gegangen ist. So löst sich der Widerspruch vollständig; die Gleichung

A) Temperatur $=$ C $\times$ Wärmeinhalt

hat nur einen Sinn für die als Bewegungsenergie der Molekel vorhandene Wärme. Das ist freilich alles nur Hypothese, oder besser gesagt, es ist nichts weiter als Definition; Werth gewinnt es erst, wenn man es zu anderen Erscheinungen in Beziehung setzen kann.

Ich nenne die obige Festsetzung für die Temperatur die thermokinetische Definition; Messungen nach derselben geschehen in der thermokinetischen Temperaturscala. Später werden wir noch eine andere, eine thermodynamische Definition und eine thermodynamische Temperaturscala kennen lernen. Die gewöhnlichen Messungen der Temperatur mittelst der Thermometer geschehen gemäss einer conventionellen Definition und nach einer conventionellen Temperaturscala, so dass wir es im Ganzen mit drei Temperaturscalen zu thun haben. Bei den Gasen kann man glücklicherweise alle drei zu einander in Beziehung, wenigstens in angenähert richtige, setzen, was später zu untersuchen sein wird.

Einstweilen ist, um nicht den Begriff der Temperaturmessung ganz unentschieden zu lassen, Einiges über die conventionelle Temperaturscala zu sagen. Sie wird, wie bemerkt, den üblichen Thermometern entnommen. An jedem Thermometer werden zwei Temperaturen bestimmt benannt und mit Ziffern bezeichnet, deren Wahl natürlich willkürlich ist, so die Temperatur, welche schmelzendem Eis zukommt, mit „Eispunkt“ benannt und mit 0 am Celsius- und Réaumurthermometer, mit 32 am Fahrenheitthermometer bezeichnet, die, welche unter normalem Druck siedendes Wasser hat, mit „Siedepunkt“ benannt und mit 100 am Celsius-, mit 80 am Reaumur-, mit 212 am Fahrenheitthermometer bezeichnet. Innerhalb des Temperaturintervalls zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises und der des unter normalem Drucke siedenden Wassers theilt man die Thermometerscala nach gleichen Stufen, am Celsiusthermometer in 100, am Reaumurthermometer in 80, am Fahrenheitthermometer in 180 Theile, und setzt diese Theilung unter 0 (bezw. 32) und über 100,

bezw. 80, bezw. 212 fort. Jeden Theil nennt man einen **Temperaturgrad**. So sind Körper, deren Temperatur, mit einem der beiden ersten Thermometer gemessen, 58, mit dem dritten Thermometer gemessen 90 Grad beträgt, um je 58 Temperaturgrade der betreffenden Scala wärmer als schmelzendes Eis; sie sind dann selbstverständlich verschieden warm. Die Verschiedenheit zwischen den Stufen der drei Thermometer ist, wie man sieht, rein rechnerisch; auf einen Grad des Celsiusthermometers bezogen ist ein Grad Reaumur $5/4$, ein Grad Fahrenheit $5/9$ davon. Es ist also an sich gleichgültig, mit welchem Thermometer man misst, nur muss man es angeben, um Irrthümer zu vermeiden.

Es kommt aber noch etwas anderes dazu, was nicht mehr rein rechnerisch behandelt werden kann. Misst man nämlich mit zwei Thermometern gleicher Theilung, etwa mit zwei Celsiusthermometern, so findet man für die Temperatur eines und desselben Körpers selten übereinstimmende Zahlen. Nur bei den sogenannten **Fixpunkten** (0° und 100° bezw. 0° und 80° bezw. 32° und 212°) müssen die Thermometer (abgesehen selbstverständlich von Fabrikationsfehlern) in ihren Angaben übereinstimmen, weil diese Fixpunkte unabhängig von ihnen ermittelt sind; die Theilung dazwischen giebt aber bei verschiedenen Thermometern in der Regel verschiedene Temperaturstufen, [illegible] solche Stufen enthalten. Erst können sie [illegible] grösser sein, dann kleiner, dann vielleicht [illegible] bei einem anderen. Für den **ganzen** Abstand zwischen den Fixpunkten gleichen sich die Verschiedenheiten [illegible] können sie nicht unbedeutend sein. [illegible] treten auf, wenn man nach beiden [illegible] geht. Das liegt an der Substanz, welche [illegible] Thermometern ermöglicht, da selbst [illegible] zwei Stücke „Glas") nicht immer [illegible] Eigenschaften haben. Die Nichtbeachtung [illegible] Zahl der mühsamsten, und sonst [illegible] so erheblich geschädigt, dass [illegible] finden können. Man hat sich [illegible] dahin geeinigt, dass die Scala [illegible] Messungen zu Grunde [illegible] 0° und 100° ist ein solches [illegible] dem internationalen Bureau [illegible] zu Sèvres bei Paris con[illegible] Die Scala dieses Thermometers [illegible] Mit dieser Scala werden [illegible] Deutschland ist es jedem Forscher [illegible] Messungen überhaupt vor[illegible] Normal Aichungscommission [illegible] Reichsanstalt in Charlottenburg [illegible] Scalenangaben auf Angaben

dieser internationalen Scala umgerechnet sind. Die zweitgenannte Behörde giebt auch Thermometer mit beglaubigten Angaben ausserhalb des Hauptabschnittes zwischen den beiden Fixpunkten aus. Gegenwärtig kann man solche Thermometer sogar von den meisten Fabrikanten Deutschlands unmittelbar beziehen. Dadurch ist die Einheitlichkeit der Temperaturmessung nach der conventionellen Scala gewährleistet. Temperaturangaben nach einem Luftthermometer, wie solche früher sehr üblich gewesen sind, weichen von denen des internationalen Thermometers im Allgemeinen nur wenig ab.

6. Absoluter Nullpunkt der Temperatur.

An den wichtigsten Thermometerscalen ist ein Punkt, der Eispunkt, mit 0° bezeichnet; ich brauche dem Leser nicht zu sagen, dass das willkürlich ist und nicht etwa heisst, schmelzendes Eis hätte keine Wärme mehr, Eis kann ja noch kälter werden. Allein die Frage ist nicht unberechtigt, ob es nicht einen absoluten Nullpunkt der Temperatur giebt. Wie sich diese Frage bei der thermodynamischen Definition der Temperatur erledigt, werden wir später sehen. Bei der thermokinetischen ist sie leicht zu discutiren. Die Gleichung Temperatur = C × Wärmeinhalt zeigt, dass für den absoluten Nullpunkt der Wärmeinhalt Null ist. Nun soll der Wärmeinhalt der Energie der Molekularbewegung gleich sein; also ist, thermokinetisch bestimmt, ein Körper auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur gelangt, wenn seine Molekel völlig bewegungslos geworden sind. Die Schwierigkeiten, die hieraus für die thermokinetische Definition der Temperatur entstehen, sind bedeutend, sie gelten, wie sich zeigen wird, ebenso für die thermodynamische. Wir wollen sie hier noch nicht discutiren. Eines ist klar, in der Natur kann es keinen Körper geben, dessen Temperatur absolut Null ist, denn vermöge der Eigenschaft, dass Wärme immer von selbst schon von wärmeren zu kälteren Körpern übergeht, wird ein solcher Körper, hat er überhaupt je existirt, immer nur einen Moment absolut kalt gewesen sein, denn sofort muss ihm von allen Seiten Wärme zuströmen. Anders stellt sich die Angelegenheit, wenn man fragt, ob wir nicht die Mittel besitzen, warme Körper bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen. Bekanntlich ist man jetzt bereits zu sehr tiefen Temperaturen gelangt, ja es fehlen — wenn es mit gewissen Rechnungen, die bald vorzuführen sind, seine Richtigkeit hat — kaum noch 40 Grad des nach Celsius getheilten Thermometers, um den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Also sind wir dem Ziele ziemlich nahe, und es hat auch für uns Interesse, denn nach der kinetischen Theorie können wir uns kaum vorstellen, wie ein Körper, mit dem wir dieses Ziel erreicht haben, eigentlich beschaffen ist. Können wir zu diesem anscheinend so nahen Ziele gelangen? Diese Antwort wird kaum anders lauten können als Nein! Praktisch handelt es sich

darum, ob man alle Wärme, die ein Körper hat, ihm entziehen und zu etwas anderem verwenden kann; offenbar hätte man, wenn dieses gelingen sollte, von der Wärme eines Körpers den grössten überhaupt erreichbaren Effect erzielt. Ist dieses nun an sich nicht möglich oder nur uns nicht möglich? Die Ansicht eines der grössten Physiker, J. C. Maxwell's, ging anscheinend dahin, dass dieses an sich möglich, nur uns unmöglich sei. Das Beispiel, das er für einen solchen Fall gab, ein Körper, dessen Molekel einzeln von Dämonen (das heisst eigentlich von irgend welchen feinen Einrichtungen) in ihrer Bewegung aufgehalten und festgehalten werden, ist seiner Zeit viel besprochen und auch scharf kritisirt worden. Gegenwärtig aber dürfte es nicht viele Physiker geben, die nicht seiner Ansicht sind, dass es sich — wissen wir überhaupt alles von der Wärme — nur um eine Unmöglichkeit für uns, aus der Erfahrung, handelt.

7. Wärme und andere Naturerscheinungen, Definitionen.

Wie bemerkt, wandelt sich Wärme in jede andere Art Energie um und wird von jeder anderen Art Energie hervorgebracht. Die Wärme ruft in Folge dessen alle möglichen Erscheinungen hervor und wird von allen möglichen Erscheinungen hervorgerufen. Erwärmt man ein Gas, so dehnt es sich aus, kühlt man es ab, so zieht es sich zusammen; umgekehrt, comprimirt man ein Gas, so erwärmt es sich, dehnt man es aus, so kühlt es sich ab. Ist ein Gas rings von starren Wänden umschlossen, so dass es sich nicht ausdehnen kann, so steigt sein Druck gegen die Wandung, wenn Wärme zugeführt wird und fällt, wenn Wärme entzogen wird. Entsprechendes gilt in der Regel auch für Flüssigkeiten und feste Körper. Allgemein kann man sagen, Wärmezufuhr lockert das Gefüge der Körper und erhöht deren Druck gegen andere Körper, Wärmeentziehung festigt dieses Gefüge und verringert den Druck. Die Thermodynamik der Gase hat es ausser mit der Erwärmung selbst wesentlich mit diesen Erscheinungen zu thun, Temperatur, Druck und Volumen sind die drei Grössen, um die es sich in der Theorie der Gase stets handelt. Doch sind es selbstverständlich nicht die einzigen, mit denen wir uns hier zu beschäftigen haben, namentlich die kinetische Theorie der Wärme führt uns zum Studium noch vieler anderer Verhältnisse. Der Einfluss der Wärme auf die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften ist bisher in der eigentlichen Thermodynamik nicht behandelt. Es empfiehlt sich auch, hierin Maass zu halten, weil sonst das Gebiet der Thermodynamik übermässig sich ausdehnen und fast die ganze Physik umfassen würde.

Zum Schlusse dieser Vorbetrachtung sollen noch einige Bezeichnungen mitgetheilt werden, die sich als sehr bequem für die Fassung

mathematischer Formeln in Worte herausgestellt haben. Es handelt sich in der Thermodynamik um die Vorgänge in Körpern.

Die Summe von physikalischen Eigenschaften, die ein Körper in einem Moment hat (z. B. Volumen, Druck, Ruhe, Bewegung, Temperatur u. s. f.), nennen wir seinen Zustand (Tropos).

Aendert sich während irgend eines Vorganges der Zustand nicht, so ist der Vorgang für den betreffenden Körper ein isotropischer Vorgang, oder ein isotropischer Process.

Führt der Vorgang den Körper durch eine Reihe von Veränderungen seines Zustandes in den ursprünglichen Zustand zurück, so ist er ein Kreisvorgang oder Kreisprocess.

Ein Vorgang ist reversibel oder umkehrbar, wenn der Körper ihn Schritt für Schritt auch rückwärts durchlaufen kann.

Adiabatische Vorgänge sind solche, bei denen Wärme dem Körper weder zugeführt noch entzogen wird.

Aendert ein Körper während eines Vorganges seine Temperatur nicht, so ist es ein isothermischer Vorgang, ändert er sein Volumen nicht, so haben wir einen isometrischen Vorgang. Bleibt der Druck ungeändert, so handelt es sich um einen isopiestischen (auch isopyknen) Vorgang.

Weiteres minder Wichtige wird gelegentlich hervorgehoben werden.

Zweites Capitel.

Die Grundlagen der Wärmelehre.

8. Zwei Verfahrungsarten.

Unter Grundlagen einer Wissenschaft zur mathematischen Behandlung ihres Gegenstandes versteht man gewisse qualitative und quantitative Angaben, welche sich unterschiedslos auf alle Verhältnisse des Gegenstandes beziehen, oder doch wenigstens auf diejenigen, welche der Behandlung unterliegen sollen. Diese Angaben müssen selbstverständlich von einander unabhängig und so gewählt sein, dass sie auch zur beabsichtigten Behandlung hinreichen. Der Einfachheit wegen wird man auch wünschen, nur so viel Angaben benutzen zu müssen, als gerade nothwendig sind. Es stehen dann diese Angaben zu der betreffenden Lehre in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Axiome der Geometrie zur Geometrie selbst, wenngleich sie naturgemäss in der Physik nicht etwas Selbstverständliches darstellen können.

Man kann nun so verfahren, dass man sich von der Erscheinung selbst, um deren Lehre es sich handelt, eine bestimmte Ansicht, Vorstellung bildet. Die Grundlagen werden dann aus dieser Vorstellung selbst zu entnehmen sein. Oder so, dass man lediglich die Erfahrungen über die Erscheinung zu Rathe zieht und aus diesen die Grundlagen der [illegible] herausbildet. Beide Verfahrungsarten haben [illegible] weil die [illegible] Vorstellung bis zu einem [illegible] willkürlich und [illegible] Geschmackssache ist, die zweite [illegible] Grundlagen wirklich [illegible] Indessen [illegible] dieses für die [illegible] Grundlagen [illegible] gemeint ist — [illegible] wird. Das [illegible] über das weit[illegible] streng [illegible] aus[illegible] nicht, so [illegible] oder

Aequivalente ihrer Einheiten $A_1, A_2, A_3 \ldots A_n$: die Gesammtenergie des Systems bestimmt sich mit E als mechanisches Aequivalent seiner Einheit mit A, so ist für ein völlig abgeschlossenes System und während des ganzen Vorganges

$$A E = A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3 + \ldots + A_n E_n = \text{Const.}$$

und wenn dabei während des Vorganges bis zum betrachteten Moment der Aussenwelt die Energie E' mit dem Aequivalent der Einheit A' verloren geht

$$A' E' = A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3 + \ldots + A_n E_n - A E.$$

Die Energie eines Systems, wenn dieses ganz gegen die Aussenwelt abgeschlossen gedacht ist, können wir die innere Energie nennen; bezeichnen sie, mechanisch gemessen, mit U. Energie, die aus der Aussenwelt stammt, heisst zugeführte, und die, welche nach der Aussenwelt geht, verlorene; wir bezeichnen sie, gleichfalls mechanisch gemessen, mit V. Dann ist in jedem Moment

Ia) $\Delta U = [illegible]$

Noch in anderer Weise lässt sich das Princip aussprechen. Ist in Folge des Vorganges der Aussenwelt die Energie $A' E'$ entnommen und hat das System während des Vorganges die Energien $A_1' E_1'$, $A_2' E_2'$, … $A_k' E_k'$ gewonnen, so ist

Ib) $A' E' = A_1' E_1' + A_2' E_2' + \ldots + A_k' E_k'$

Auf die Wärme angewandt ergiebt sich Folgendes. Es sei die innere Energie des Systems am Beginn des Vorganges U_0, im betrachteten Moment U, die von aussen zugeführte mechanische Energie Z, und V die während des Vorganges bis zum betrachteten Moment der Aussenwelt für den Vorgang entnommene Wärmemenge Q, alles in gleichen Einheiten, beispielsweise in mechanischen Aequivalenten gemessen, so ist

Ic) $Q = [illegible]$

Bezeichnet die rechte Seite für das System wirklich einen Gewinn an Energie, so ist Q positiv, also die Wärme der Aussenwelt wirklich entnommen; stellt sie jedoch für das System einen Verlust dar, so ist Q negativ, also Q an die Aussenwelt abgegeben, [illegible] Gewinn. Auf das System bezogen sind die [illegible] so gewählt, dass die positiven Zeichen zugeführte Wärme und Energie, die negativen abgeleitete Wärme und Energie [illegible].

Anwendungen dieses Princips [illegible].

10. Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (Princip von Carnot-Clausius. Princip der Entropie).

Das Fundament für den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist von Carnot (1824) [illegible] wie

der — wie wir jetzt wissen, unrichtigen — Ansicht, dass die Wärme eine Substanz sei, welche weder geschaffen noch vernichtet werden kann, ferner, dass alle Arbeit, welche durch Wärme geleistet werde, dadurch zu Stande komme, dass die Wärme von höherer Temperatur zu niederer sinke, endlich dass es unmöglich sei, bewegende Kraft aus Nichts zu schaffen, leitete er den Satz ab: „dass die Grösse der geleisteten Arbeit zu dem gleichzeitig stattfindenden Wärmeübergang, d. h. zu der Quantität der gleichzeitig übergehenden Wärme und den Temperaturen der Körper, zwischen denen sie übergeht, in einer gewissen allgemein gültigen Beziehung stehen müsse, welche von der Natur desjenigen Stoffes, durch welchen die Arbeitsleistung und der Wärmeübergang vermittelt wird, unabhängig sei" (Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 1. Auflage, 1, 80). Das ist schon das Wesentliche des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Wir wissen jetzt, dass die Wärme Energie, nicht Stoff ist, dass hiernach ihre Arbeitsleistung nicht davon abhängig sein kann, ob sie mehr oder weniger temperirt sei. Zwei der Stützen des letztbezeichneten Satzes sind also unhaltbar. Die dritte Stütze könnte man als dem Princip der Erhaltung der Energie entnommen ansehen, sie allein reicht jedenfalls nicht aus, den wichtigen Satz zu begründen. Clausius hat deshalb nach anderen Stützen gesucht, welche an Stelle der unhaltbaren zu setzen sein würden. Er fand sie in dem Satze:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Das Schwergewicht des Satzes liegt in den Worten „von selbst", ihre Deutung hat vielen Zweifeln und Angriffen unterlegen, Clausius hat sie aber meines Erachtens völlig klargestellt. Der Uebergang der Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper soll ohne jede Nebenerscheinung, ohne anderen Vorgang stattfinden können, der aus einem kälteren in einen wärmeren aber nicht, hier soll unter allen Umständen gleichzeitig mit dem Uebergange noch etwas anderes geschehen, sei es, dass Wärme aus einem wärmeren Körper in einen kälteren übergeht oder dass Arbeit verbraucht wird u. s. f. Planck hat eine für die Wissenschaft sehr fruchtbare Unterscheidung eingeführt, nämlich die der „natürlichen" Vorgänge von den „nicht natürlichen" — wir können sie „erzwungen" nennen. — Auf natürlichen Vorgängen beruht der Uebergang der Wärme von wärmeren Körpern zu kälteren, auf nicht natürlichen das Entgegengesetzte, jene können für sich allein eintreten und verlaufen, diese nicht.

Man hat versucht, diesen Grundsatz von Clausius durch andere, welche bestimmtere Behauptungen enthalten, zu ersetzen. Ein solcher Satz ist der von Planck in den Vordergrund gestellte:

Es ist unmöglich, eine periodisch functionirende Maschine zu construiren, die weiter nichts bewirkt als

Hebung einer Last (d. h. als Leistung einer Arbeit) und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Bestimmter ist dieser Satz unzweifelhaft als der von Clausius und seine Anwendung ist bequemer und leichter als die dieses Satzes Ob er aber einleuchtender ist, möchte billig zu bezweifeln sein. Den Clausius'schen Satz wird jeder als selbstverständlich zuzugeben geneigt sein, der vorstehende Satz aber erfordert sehr tiefes Nachdenken und Ueberlegen, einfach deshalb, weil für jenen die Beispiele aus der Natur ohne weiteres vorliegen, für diesen erst durch Abstraction ermittelt werden müssen. Die Anwendung dieser beiden Grundsätze behufs Ableitung des sogenannten zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie folgt sofort. Den Satz selbst aber will ich sogleich anführen, und zwar in der ihm von Planck verliehenen Form. Er lautet:

Es existirt in der Natur eine Grösse, welche bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen sich immer nur in demselben Sinne ändert.

Nennen wir diese Grösse Entropie, so können wir sagen:

Alle in der Natur vorkommenden Veränderungen verlaufen so, dass die Entropie sich immer nur in demselben Sinne ändert.

Angewendet kann der Satz nur werden, wenn für diese Grösse, die Entropie, eine bestimmte mathematisch formulirbare Definition durch der Messung zugängliche Grössen gegeben wird. Dieses geht ohne weitere Hypothesen nicht. Bezeichnet Q eine während eines Abschnittes des Vorganges, den ein System durchmacht, von ihm aufgenommene Wärmemenge (positiv, wenn die Wärmemenge wirklich aufgenommen ist, negativ, wenn sie abgegeben ist), so wird die Entropieänderung des Systems während des ganzen Vorganges definirt durch

$$\varDelta S = \sum \frac{Q}{\vartheta} = \int \frac{d\,Q}{\vartheta}.$$

Diese Gleichung wird aus dem Verhalten idealer Gase abgeleitet. Die Q oder $d\,Q$ betreffen Grössen, die zwischen den Theilen des Systems spielen, die ϑ dagegen Eigenschaften der Theile des Systems selbst, und zwar gehört je ein ϑ dem Theile des Systems, welches die Wärme Q oder $d\,Q$ gewinnt. Bei den idealen Gasen nun beweist man, dass ϑ diejenige Eigenschaft der Gase festsetzt, der stets proportional das Product aus Druck und Volumen bei jeder Zustandsänderung variirt, sie ist selbst proportional der im gewöhnlichen Sinne sogenannten Temperatur, und man bezeichnet sie deshalb selbst als die absolute Temperatur. Bei den anderen Körpern existirt eine solche Grösse, der das bezeichnete Product proportional sich ändert nicht, trotzdem kann man auch hier ϑ die absolute Temperatur nennen. denn auf die Bezeichnung kommt es nicht an. In welchem Verhält-

nisse aber die Grösse zu der kinetischen Definition der Temperatur steht, ist von vornherein nicht zu sagen, und ihr Betrag kann auch in jedem Falle nur errechnet werden, da wir noch kein Mittel haben, sie zu messen.

Den Nenner in dem Ausdrucke für die Entropie der Körper nennen wir die absolute Temperatur, er misst eine bestimmte Eigenschaft der Körper. Das ist die thermodynamische Definition der Temperatur.

Der Sinn dieser Definition ist der, dass die Entropie ausser von der Wärme nur von einer Eigenschaft der Theile des Systems abhängt, die auch zur Messung der Temperatur verwendet werden kann.

Unter Zuhülfenahme des für die Entropie gegebenen Ausdrucks kann man dem Carnot-Clausius'schen Satz verschiedene Formulirungen verleihen, von denen ich einige anführe, die wesentlich von Planck herrühren.

IIa) Es ist auf keinerlei Weise möglich, die Entropie eines Systems von Körpern zu verkleinern, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. Bleiben solche Aenderungen nicht zurück, so kann die Entropie des Systems nur gewachsen oder unverändert geblieben sein.

IIb) Jeder in der Natur stattfindende physikalische und chemische Vorgang verläuft in der Art, dass die Entropie aller dabei in Frage kommenden Substanzen vergrössert wird oder ungeändert bleibt.

IIc) Es giebt keine Möglichkeit, um die Temperatur eines Körpers bloss durch äussere Arbeit allein zu erhöhen oder zu erniedrigen.

Der letzte Ausdruck des Satzes ist von Schiller angegeben. Alle diese Sätze führen zu der mathematischen Beziehung

IId) $$\Delta S = \sum \frac{Q}{\vartheta} = \int \frac{dQ}{\vartheta} \geqq 0,$$

für jeden natürlichen stattfindenden Vorgang, also

IIe) $$\Delta S = \sum \frac{Q}{\vartheta} = \int \frac{dQ}{\vartheta} \leqq 0,$$

wenn kein Vorgang stattfinden, Gleichgewicht herrschen soll.

In etwas anderer Form hat Gibbs die thermodynamischen Verhältnisse der Betrachtung unterzogen[1]. Die Hauptsätze, die er aufstellt, sind wörtlich folgende:

IIf) Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebildes ist es nothwendig und hinreichend, dass für alle möglichen

[1]) Thermodynamische Studie. Deutsch von Ostwald. Leipzig 1892.

Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, welche sein Energie unverändert lassen, die Aenderung der Entropi Null oder negativ ist.

Dieses ist der eine Satz. Offenbar können wir die Bedingun der Constanz der Energie als selbstverständlich fortlassen, wenn da Gebilde absolut abgeschlossen ist, und dann besagt dieser Satz nicht anderes, als dass die Entropie im Gleichgewichtszustande ein Maximum schon ist, und dass, wenn Gleichgewicht nicht besteht, sondern ei natürlicher Vorgang stattfindet, dieser zu einem Zustande grösste Entropie hinführt.

Der Gleichgewichtszustand, von dem hier die Rede ist, soll natür lich stabil sein. Ferner sind „mögliche" Veränderungen wie in de Mechanik zu verstehen, also als solche, die mit den Bedingungen de Gebildes verträglich sind. Sind diese bekannt, so wird man die mög lichen Veränderungen auch angeben können.

Der zweite Satz enthält einen ähnlichen Ausspruch mit Bezug au die Energie.

IIg) Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebilde ist es nothwendig und hinreichend, dass für alle möglichen Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, bei welchen di Entropie unverändert bleibt, die Aenderung der Energie Null oder positiv ist.

Beide Sätze besagen das nämliche. Bezeichnen wir die Variation einer Grösse p unter der Annahme, dass eine andere Grösse q constant bleiben soll, durch $(\delta p)_q$, und dann die Energie eines Gebildes E, di Entropie S, so ist also die Bedingung für das Gleichgewicht

IIh) $$(\delta S)_E \leqq 0, \text{ oder}$$

IIi) $$(\delta E)_S \geqq 0.$$

Die Sätze führen zu einer Reihe von eleganten und sehr voll-ständigen Entwickelungen, die jedoch erst späterhin Erwähnung finden können.

Gleichfalls für die ferneren Entwickelungen müssen die von Helmholtz und Duhem eingeführten Methoden des thermodyna-mischen Potentials vorbehalten bleiben, da sie die eigentlichen Grund-lagen nicht berühren, sondern mehr dem Rechenschema angehören.

11. Beweis für den Clausius-Carnot'schen Satz nach Kirchhoff.

Bei dem Beweise des Clausius-Carnot'schen Satzes folge ich der von Gustav Kirchhoff in seinen Vorlesungen dargelegten Methode.

Wir denken uns einen Körper einen Kreisprocess aus vier Einzel-vorgängen durchmachen. Zwei der Vorgänge, der 1. und 3., sollen

isothermisch, die beiden anderen, nämlich der 2. und 4., adiabatisch verlaufen. Den ganzen Vorgang stellen wir durch das Diagramm Fig. 1 dar, die Abscissenachse ist die Temperatur-, die Ordinatenachse die Volumenachse; *AB*, *BC*, *CD*, *DA* sind die vier Einzelvorgänge. Im Vorgange 1 entnehmen wir einem mit dem Körper, dessen Temperatur ϑ_1 sein soll, gleichtemperirten und gleichtemperirt bleibenden Wärmereservoir R_1 eine Wärmemenge q_1, die wir dem Körper zuführen und ganz zu dessen Ausdehnung benutzen. Ist p der Druck, den der Körper bei dieser Ausdehnung vom Volumen v_1 bis zu dem v_2 zu überwinden hat, so leistet er bei der Ausdehnung die Arbeit [1])

Fig. 1.

$$a_1 = + \int_{v_1}^{v_2} p\, d v.$$

Nun denken wir uns im Vorgange 2 den Körper in eine absolut adiathermane Substanz gehüllt, und lassen ihn sich noch weiter bis zum Volnmen v_3 ausdehnen, die Arbeit, die der Körper leistet, ist dann

$$a_2 = + \int_{v_2}^{v_3} p\, d v,$$

und zugleich sinkt die Temperatur zum Betrage $\vartheta_2 < \vartheta_1$. Der Vorgang 3 ist wieder isothermisch; wir verbinden den Körper mit einem ihm gleichtemperirten und gleichtemperirt bleibenden Wärmereservoir R_2 von der Temperatur ϑ_2, und drücken ihn nun bis zum Volumen v_4 zusammen, während seine Temperatur ϑ_2 constant erhalten bleibt. Die dadurch entstehende Wärmemenge sei q_2, sie geht in das kältere Reservoir R_2 über. Die vom Körper geleistete Arbeit ist

$$a_3 = - \int_{v_3}^{v_4} p\, d v.$$

Endlich im 4. Vorgange denken wir uns den Körper wie im 2. Vorgange in eine adiathermane Hülle gethan, und drücken ihn noch weiter bis zum ursprünglichen Volumen v_1 zusammen. Dabei erhöht sich seine Temperatur von ϑ_2 auf ϑ_1, die vom Körper geleistete Arbeit ist

$$a_4 = - \int_{v_4}^{v_1} p\, d v.$$

[1]) Der Beweis dafür wird später erbracht.

Der Körper ist in seinen ursprünglichen Zustand gelangt, und das Ergebniss ist: Es ist eine Arbeit:

$$a = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv + \int_{v_2}^{v_3} p\,dv - \int_{v_3}^{v_4} p\,dv - \int_{v_4}^{v_1} p\,dv,$$

gewonnen und zugleich eine Wärmemenge q_1 vom Reservoir R_1 entnommen, eine solche q_2 nach dem Reservoir R_2 übertragen und die Wärmemenge $q_1 - q_2$ verbraucht. Nach dem Princip der Erhaltung der Energie wird:

$$a = q_1 - q_2.$$

Wiederholen wir den Process n mal, so folgt:

$$n\,a = A = n\,q_1 - n\,q_2 = Q_1 - Q_2,$$

somit ist jedenfalls $Q_1 : Q_2$ von A unabhängig. Denselben Process kann man auch rückwärts vollziehen, es handelt sich also um einen umkehrbaren Kreisprocess, und dann besteht das Resultat des Processes in der Gleichung:

$$-A = Q_2 - Q_1.$$

In diesem Falle ist die Arbeit $-A$ gewonnen, die Wärme $-Q_2$ dem kälteren Reservoir entzogen, die Q_1 dem wärmeren übertragen. Denken wir uns zwei Körper, von denen der eine den einen, der andere den anderen Kreisprocess durchmacht, so ist die gesammte Arbeit $+A - A = 0$, also müssen, falls beide Processe umkehrbar sind, die beiden Q_1 und ebenso die beiden Q_2 einander gleich sein, sonst würde das kältere Reservoir Wärme verloren, das wärmere solche gewonnen haben. Hieraus folgt: Die in einem umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocesse entzogenen und abgegebenen Wärmemengen sind von der Natur des Körpers, der diesen Process durchmacht, unabhängig und nur bestimmt durch die Temperaturen. Somit haben wir für diesen Fall:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

Es kann bewiesen werden, dass die rechts stehende Function $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ in einen Bruch zweier Functionen zerlegt werden kann, worin der Zähler nur Function von ϑ_1, der Nenner nur Function von ϑ_2 ist. Wir lassen einen Körper einen umkehrbaren Kreisprocess ausführen, bei welchem drei Wärmereservoire R_1, R_2, R_3 von den Temperaturen $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$ benutzt werden. Die entzogenen und abgegebenen Wärmemengen seien durch das folgende Schema bestimmt:

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 \\ Q_1 & Q_2' \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} R_2 & R_3 \\ Q_2 & Q_3' \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} R_3 & R_1 \\ Q_3 & Q_1' \end{pmatrix},$$

dann ist:

$$\frac{Q_1}{Q_2'} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad \frac{Q_2}{Q_3'} = f(\vartheta_2, \vartheta_3), \quad \frac{Q_3}{Q_1'} = f(\vartheta_3, \vartheta_1).$$

Nun setzen wir:

$$Q_2 = Q_2'$$

und nehmen an, dass in diesem Processe Arbeit weder gewonnen noch verloren wird, so dass ist:

$$Q_1 - Q_1' + Q_2 - Q_2' + Q_3 - Q_3' = 0,$$

das heisst:

$$Q_1 - Q_1' = Q_3' - Q_3.$$

Kehren wir diesen Process um, so bleibt die Gesammtarbeit immer noch Null, also muss auch

$$Q_1 = Q_1', \quad Q_3 = Q_3'$$

sein. Hieraus folgt:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}.$$

Die Function links enthält aber ϑ_3 nicht, also muss ϑ_3 auch rechts herausfallen, und es wird

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\varphi(\vartheta_1)}{\varphi(\vartheta_2)}$$

oder, indem wir festsetzen, dass $\varphi(\vartheta)$ selbst zur Messung der Temperatur dienen soll, und es nun durch ϑ bezeichnen:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}, \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{\vartheta_1} - \frac{Q_2}{\vartheta_2} = 0.$$

Rechnen wir vom Körper abgegebene Wärmen als negative, von ihm gewonnene als positive, so wird

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} = 0,$$

wo jetzt Q allgemein die vom Körper im Process *gewonnene* Wärme ist.

Thermodynamisch ist also die absolute Temperatur durch die obige Gleichung definirt. Hierauf komme ich später zurück, wo es sich überhaupt um Mittel zur Messung der absoluten Temperatur handelt. Einstweilen haben wir die Gleichung auf beliebige Processe auszudehnen.

Wir lassen einen Körper irgend einen Process durchmachen, bei welchem er mit Wärmereservoiren $R_1, R_2, \ldots, R_n$ in Berührung kommt, deren jedes ihm im Moment der Berührung gleichtemperirt ist und gleichtemperirt bleibt. Die Temperaturen der Reservoire (also die des Körpers im Moment der Berührung) seien

$$\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3 > \ldots > \vartheta_n,$$

die von den Reservoiren abgegebenen Wärmemengen (negativ, wenn die Reservoire die Wärmemengen erhalten):

$$Q_1, Q_2, Q_3, \ldots, Q_n.$$

Nun führen wir einen zweiten Körper ein, der in umkehrbaren Processen immer zwischen je zweien der Reservoire gemäss folgendem Schema

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 \\ q_1 & q_2' \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} R_2 & R_3 \\ q_2 & q_3' \end{pmatrix}, \ldots, \begin{pmatrix} R_{n-1} & R_n \\ q_{n-1} & q_n' \end{pmatrix}$$

und so arbeitet, dass die Reservoire $R_2, R_3, \ldots, R_{n-1}$ dabei so viel Wärme erhalten, als sie im Process des ersten Körpers verloren haben, so dass also diese Reservoire weder Gewinn noch Verlust an Wärme haben, und indem zugleich die Arbeitsleistung des ersten Körpers durch Arbeitsverbrauch des zweiten aufgehoben wird. Es ist dann zunächst

$$\frac{q_1}{\vartheta_1} + \frac{q_2'}{\vartheta_2} = 0,$$

$$\frac{q_2}{\vartheta_2} + \frac{q_3'}{\vartheta_3} = 0, \quad Q_2 = q_2' + q_2,$$

$$\frac{q_3}{\vartheta_3} + \frac{q_4'}{\vartheta_4} = 0, \quad Q_3 = q_3' + q_3,$$

. . . .

. . . .

. . . .

$$\frac{q_{n-1}}{\vartheta_{n-1}} + \frac{q_n'}{\vartheta_n} = 0, \quad Q_{n-1} = q_{n-1}' + q_{n-1},$$

und ausserdem muss

$$Q_1 + Q_n = q_1 + q_n'$$

sein.

Nun haben wir durch Addition des Gleichungssystems links

$$\frac{q_1}{\vartheta_1} + \frac{q_2 + q_2'}{\vartheta_2} + \frac{q_3 + q_3'}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{q_{n-1} + q_{n-1}'}{\vartheta_{n-1}} + \frac{q_n'}{\vartheta_n} = 0,$$

also wegen des Gleichungssystems rechts

$$\frac{q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} + \frac{Q_3}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{Q_{n-1}}{\vartheta_{n-1}} + \frac{q_n'}{\vartheta_n} = 0,$$

und nach Addition und Subtraction von $\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_n}{\vartheta_n}$

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} + \frac{Q_3}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{Q_n}{\vartheta_n} = \frac{Q_1 - q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_n - q_n'}{\vartheta_n},$$

d. h. wegen $Q_1 - q_1 = -(Q_n - q_n')$

$$\sum_{k=1}^{k=n} \frac{Q_k}{\vartheta_k} = (Q_1 - q_1)\left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_n}\right).$$

Arbeit ist nicht geleistet, die Wärmereservoire $R_2, R_3, \ldots, R_{n-1}$, sind unverändert geblieben, der ganze Erfolg besteht also nur darin, dass dem Reservoir R_1 die Wärme $Q_1 - q_1$, demjenigen R_n die $Q_n - q_n'$

entnommen ist. Wäre nun $Q_1 - q_1$ negativ, so würde das bei unseren Festsetzungen bedeuten, dass die beiden Körper an das Reservoir R_1 Wärme abgegeben haben, alsdann müsste das kältere Reservoir R_n Wärme verloren haben, und zwar so viel, als das wärmere gewonnen hat. Dieses ist aber nach dem Clausius'schen Satze, dass Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper in einem Processe wie der obige nicht übergeht, unmöglich, also muss $Q_1 - q_1$ positiv sein, der zweite Factor aber ist negativ, weil $\vartheta_1 > \vartheta_n$ sein sollte, somit haben wir

$$\sum \frac{Q}{\vartheta} \leqq 0.$$

Die Wärmemengen sind hier positiv gerechnet, wenn Körper sie aufnehmen, Wärmequellen also sie abgeben. Auf unendlich kleine Processe übertragen, giebt die obige Beziehung

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} \leqq 0$$

aber den Carnot-Clausius'schen Satz für Gleichgewicht, welches ja hier eingetreten ist, da durch den Vorgang nichts erfolgt ist.

12. Die Hauptsätze nach der kinetischen Wärmelehre.

Der kinetischen Wärmelehre zufolge ist die Wärme die kinetische Energie der Molekularbewegung. Die Grundsätze der Mechanik fänden hiernach ohne weiteres Anwendung auf die Wärmelehre. Der erste dieser Grundsätze ist wieder das Princip der Erhaltung der Gesammtenergie. Ist Θ die kinetische Energie der Molekularbewegung [1]), Φ die Energie der innerhalb des Systems wirkenden Kräfte, so haben wir, so lange keine Einwirkungen von aussen stattfinden:

$$\Theta + \Phi = Const. = C.$$

Findet eine solche Einwirkung statt, etwa durch ein zweites System, dessen entsprechende ursprüngliche Energieen Θ' und Φ' sind, so gilt die obige Gleichung nicht mehr, wohl aber ist, wenn jetzt die verschiedenen Energieantheile für einen anderen Moment des Vorganges durch Θ_1, Φ_1, Θ_1', Φ_1', bezeichnet werden:

$$\Theta + \Phi + \Theta' + \Phi' = C + C',$$
$$\Theta_1 + \Phi_1 + \Theta_1' + \Phi_1' = C + C'.$$

Nun sei die Zunahme der Bewegungsenergie des ersten Systems während des Vorganges $\delta\Theta$ und die der Kraftenergie $\delta\Phi$, ferner die Zunahme der Energie des zweiten Systems $-\delta A'E'$, so haben wir

$$\Theta + \Phi + \delta\Theta + \delta\Phi + \Theta' + \Phi' - \delta A'E' = C + C',$$

[1]) Ich spreche hier von der Wärme als der Energie der Molekularbewegung, es bleibt aber alles ungeändert, wenn man auch die Atombewegung zuzieht.

also wird

$$\delta A'E' = \delta\Theta + \delta\Phi,$$

das ist aber, wenn auch in anderen Symbolen, genau derselbe Satz wie der unter Ic) angegebene.

Den zweiten Grundsatz der kinetischen Wärmelehre aus der Annahme über die Natur der Bewegung, deren Energie die Wärme proportional sein soll, streng abzuleiten, scheint sehr schwer. Der zuerst aus der Mechanik gegebene und einfachste Beweis für diesen zweiten Grundsatz rührt von Szily[1]) her. Er geht von dem Hamilton'schen Princip aus. Die Unsicherheiten, die ihm anhaften, hat Clausius discutirt, er leidet meines Erachtens noch an einer anderen Unsicherheit. Bei der Ausführung der Variationen wird nämlich die Umlaufszeit der Molekel nicht berücksichtigt, und dieses scheint mir ganz unzulässig. Clausius[2]) hat einen davon abweichenden Beweis gegeben, er leitet erst den Satz ab:

„Die Arbeit, welche die Wärme bei einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist der absoluten Temperatur proportional."

Bezeichnet nämlich i die Umlaufsdauer einer Molekel, so beweist er, dass die in Frage kommende Arbeit $\delta\mathfrak{L}$ gleich gesetzt werden kann

IIIa) $$\delta\mathfrak{L} = \overline{T}\delta\,[\Sigma\, c\, log\,nat\,(\overline{T}i^2)],$$

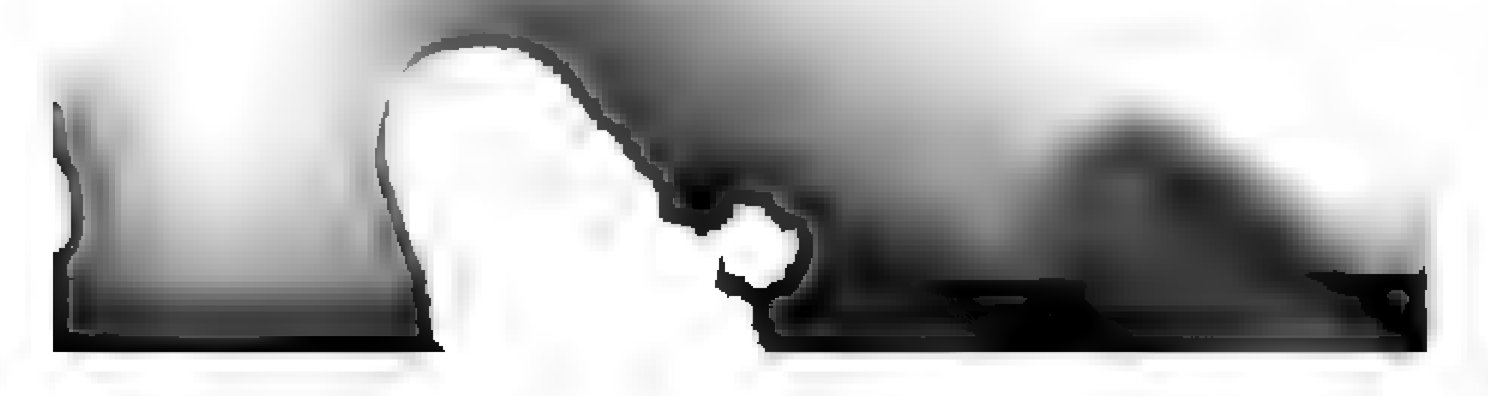
woselbst $\overline{T}$ die mittlere lebendige Kraft ist und später der absoluten Temperatur proportional gesetzt wird, c eine Constante bedeutet und die Summe sich über alle Molekel erstreckt. Der Satz wäre an sich von der höchsten Bedeutung, wenn man nur nachweisen könnte, dass der von Clausius als Disgregation bezeichneten Grösse $\Sigma\, c\, log\,nat\,(\overline{T}i^2)$ nothwendig eine besondere physikalische Bedeutung zukommt. So lange das nicht der Fall ist, hat er offenbar mehr zufällige Bedeutung, denn schreibt man ihn in der Form

IIIb) $$\delta\mathfrak{L} = \Sigma\, c\,\frac{\delta\,(\overline{T}i^2)}{i^2},$$

so ist die Proportionalität mit der Temperatur verschwunden, es tritt an deren Stelle die Proportionalität mit dem Reciproken des Quadrats der Umlaufszeit, einer Grösse, die ohnehin nicht leicht zu definiren ist, da von wirklichen geschlossenen Bahnen nur in den seltensten Fällen wird gesprochen werden können. Nur bei rein periodischen Bewegungen ist $1/i^2$ proportional der mittleren lebendigen Kraft und gewinnt obiger Satz wieder seine Bedeutung, wenngleich dabei als neues Moment das Quadrat der Amplitude der Schwingungen eingreift. Indessen sind das mehr Schwierigkeiten des Verständnisses, der Inter-

---

[1]) Pogg. Ann. 145, 295 ff.
[2]) Ibid. 141, 124 und 142, 433 ff.



fassendere Bedeutung verleihen, als die Mechanik für sich fordern würde. Es giebt auch eine Menge von Beispielen zur Erläuterung desselben, sie laufen alle darauf hinaus, dass, sobald in der Natur ein Zustand geändert wird, sofort Erscheinungen auftreten, welche der Aenderung widerstreben und sie möglichst rückgängig machen. Wird einem Körper Wärme zugeführt, so ändert sich sein Zustand zum Beispiel darin, dass er sich ausdehnt; aber sobald er sich ausdehnt, kühlt er sich ab, dadurch entsteht eine Tendenz zur Zusammenziehung, und er dehnt sich jedenfalls nicht so aus, als wenn die Abkühlung nicht einträte. Gleiches gilt, wenn der Zustand eines Körpers dadurch geändert wird, dass man ihn comprimirt. Dabei erwärmt er sich und die Erwärmung strebt, ihn wieder auszudehnen, und der Körper wird bei gegebener Kraftanwendung nicht so weit comprimirt, als es ohne diese Erwärmung der Fall sein würde. Nähert man zwei elektrische Ströme einander, so treten nach dem Lenz'schen Gesetz in ihnen Inductionsströme auf, welche sie wieder zu entfernen streben; das Umgekehrte findet statt, wenn man die Ströme von einander entfernt. Solche Beispiele kann man in sehr grosser Zahl und fast aus jedem Gebiete der Physik anführen. Es giebt aber auch Fälle, in denen dieses Princip anscheinend keine Anwendung erfährt; so wenn nur Anziehungen oder nur Abstossungen bestehen, dann findet unaufhaltsam sich beschleunigende oder verzögernde Bewegung statt, also wachsende Zustandsänderung. Hier handelt es sich, wie leicht zu erkennen, um Zustände, die labil sind, also nicht natürlich. Für natürliche, stabile Zustände wird man schon von vornherein geneigt sein, möglichste Erhaltung anzunehmen. Dabei kann der Zustand eines Körpers durchaus starken Veränderungen unterliegen, die möglichste Erhaltung bezieht sich, wie die vollständige Erhaltung der Energie, auf das ganze System, innerhalb dessen die Veränderungen vor sich gehen, und sie bezieht sich auf jeden Moment des Vorganges. Das System macht gar keine anderen Veränderungen durch als solche, wodurch sein Zustand in jedem Moment nur eben so viel geändert wird, als unumgänglich. Ich glaube, dass dieses Princip der möglichsten Erhaltung des natürlichen Zustandes fast ebenso allgemein gilt und fast ebenso fruchtbar ist, wie das der genauen Erhaltung der Energie. Also auch abgesehen von der besonderen Ansicht über die Natur der Wärme wird man geneigt sein, wo es sich um stabile Zustände handelt, dies Princip auf die Wärmeerscheinungen auszudehnen, à fortiori also, wenn man die Wärme aus Bewegungsvorgängen erklärt.

Nun besteht dieses Princip der kleinsten Wirkung in der Mechanik darin, „dass für jede zwischen zwei Zuständen ausgeführte natürliche Bewegung die lebendige Kraft während des ganzen Ueberganges einen Grenzwerth darstellt, also beispielsweise (für stabile Bewegungen) stets kleiner ist als für jeden anderen Uebergang von dem einen Zustande zu dem

und da dt durch $d\tau$ zu ersetzen ist, wird

$$\mu = + \frac{1}{2i} \int_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{dt}{d\tau} d\tau = + \frac{1}{2i} \int_{t_0}^{t_1} dt = \frac{1}{2}$$

sein.

Hiernach hätten wir:

$$\text{VI}_2) \qquad \frac{\delta E}{\overline{T}} = 2\,\delta\,(log\,\overline{T}i).$$

Diese Gleichung stimmt mit der von Szily (und Clausius) gegebenen der Form nach überein, die Ableitung ist aber, so viel ich sehen kann, hier völlig einwandfrei. Entsteht die Aenderung der Energie des Systems durch Zuführung von Wärme im Betrage JdQ (in mechanischen Aequivalenten gemessen), und setzt man $\overline{T}$ proportional der absoluten Temperatur ϑ, etwa $\vartheta = C'\,\overline{T}$, so wird

$$\text{VII}) \qquad J\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{2}{C'}\,d\,[log\,(\overline{T}i)] = \gamma\,d\,[log\,(\overline{T}i)]; \quad \frac{2}{C'} = \gamma,$$

eine Gleichung, die, falls die darin enthaltenen Grössen einen für den Zustand des Körpers bestimmten Sinn haben, eben den Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre darstellt, denn man hat nur

$$\text{VIII a}) \qquad dS = J\gamma\,d\,[log\,(\overline{T}i)]$$

zu setzen. Indessen muss ausser dem, dass, wie schon hervorgehoben, von allen Grössen ein bestimmter Sinn verlangt wird, γ eine Constante sein, sonst ist $\gamma\,d\,[log\,(\overline{T}i)]$ doch kein vollständiges Differential, worin eben der Kernpunkt der ganzen Rechnung überhaupt liegt.

Was zunächst i anbetrifft, das Zeitintervall, so muss dieses so gewählt sein, dass die mittlere lebendige Kraft der Bewegung einen für den Zustand des Körpers entscheidenden constanten Werth hat; bei periodischen geschlossenen Bewegungen wird i die Umlaufszeit bedeuten können. Ist es aber überhaupt zulässig, die mittlere lebendige Kraft durch die Temperatur zu messen, so hat die Erfahrung jedenfalls gelehrt, dass i bei jedem Körper der obigen Forderung entsprechend gewählt werden kann, während die Gleichung, rein mathematisch betrachtet, von der Grösse von i unabhängig ist. Die Grösse γ ist gleich $1/C'\mu$. Nun ist μ jedenfalls von $\overline{T}$ unabhängig, da λ es ist, γ wird also ebenfalls von $\overline{T}$ unabhängig sein, wenn C' es ist. Nur bei den sogenannten idealen Gasen ist es gelungen, sehr wahrscheinlich zu machen, dass es sich thatsächlich so verhält, für diese ist sogar sehr wahrscheinlich γ überhaupt constant. Ist dieses der Fall, so wäre die Definitionsgleichung der Entropie:

$$\text{VIII b}) \qquad dS = d\,[log\,(\overline{T}i)^{\gamma}] = d\,[log\,(\vartheta\,i)^{\gamma}].$$

Weiter gehe ich auf diese Einzelheiten zunächst noch nicht ein. Sicher ist: Man kann aus den Principien der Mechanik einen



$$(\delta x)' = \alpha (\delta u)' + u' \delta \alpha, \quad (\delta y)' = \beta (\delta v)' + v' \delta \beta,$$
$$(\delta z)' = \gamma (\delta w)' + w' \delta \gamma,$$

und

$$x' (\delta x)' + y' (\delta y)' + z' (\delta z)' = \alpha^2 u' (\delta u)' + \beta^2 v' (\delta v)' + \gamma^2 w' (\delta w)'$$
$$+ \tfrac{1}{2} (u'^2 \delta \alpha^2 + v'^2 \delta \beta^2 + w'^2 \delta \gamma^2).$$

Nun sei:

$$u = A \sin \frac{2\pi t}{i}, \quad v = B \sin \frac{2\pi t}{i}, \quad w = C \sin \frac{2\pi t}{i},$$

so haben wir:

$$u' = \frac{2\pi}{i} A \cos \frac{2\pi t}{i}, \quad v' = \frac{2\pi}{i} B \cos \frac{2\pi t}{i}, \quad w' = \frac{2\pi}{i} C \cos \frac{2\pi t}{i},$$

und beispielsweise:

$$(\delta u)' = \frac{2\pi}{i} \cos \frac{2\pi t}{i} \delta A - \frac{2\pi}{i} A \sin \frac{2\pi t}{i} \delta \left(\frac{2\pi t}{i} \right) - \frac{2\pi}{i^2} A \cos \frac{2\pi t}{i} \delta i$$
$$+ \frac{2\pi}{i} A \cos \frac{2\pi t}{i} \frac{d (\delta t)}{d t}.$$

Man überzeugt sich aber leicht, dass die drei ersten Glieder auch gleich $\delta (u')$ sind, daher wird

$$(\delta u)' = \delta (u') + u' \frac{d (\delta t)}{d t},$$
$$(\delta v)' = \delta (v') + v' \frac{d (\delta t)}{d t},$$
$$(\delta w)' = \delta (w') + w' \frac{d (\delta t)}{d t},$$

und wir erhalten:

$$x' (\delta x)' + y' (\delta y)' + z' (\delta z)' = \tfrac{1}{2} [\alpha^2 \delta (u'^2) + \beta^2 \delta (v'^2) + \gamma^2 \delta (w'^2)]$$
$$+ \tfrac{1}{2} (u'^2 \delta \alpha^2 + v'^2 \delta \beta^2 + w'^2 \delta \gamma^2)$$
$$+ (\alpha^2 u'^2 + \beta^2 v'^2 + \gamma^2 w'^2) (\delta t)'.$$

Die beiden ersten Zeilen rechts geben in der Summation δT, also wird

$$\delta E = 2 \delta T + \Sigma (\alpha^2 u'^2 + \beta^2 v'^2 + \gamma^2 w'^2) \frac{d \delta t}{d t}.$$

Setzt man aber $t = \varphi i$, so ist für die Differentiation φ, für die Variation i veränderlich, was eines Nachweises nicht erst bedarf. Wir haben hiernach:

$$\delta t = \varphi \delta i = \frac{t}{i} \delta i = t \delta \log i \text{ und } \frac{d}{d t} (\delta t) = \delta \log i,$$

also:

$$\delta E = 2 \delta T + \Sigma (\alpha^2 u'^2 + \beta^2 v'^2 + \gamma^2 w'^2) \delta \log i.$$

Für Durchschnittsverhältnisse wird hieraus

$$\delta E = \overline{T} \delta \log (\overline{T}^2 \overline{i}^2),$$

Drittes Capitel.

Die Zustandsgleichung der Körper, insbesondere der Gase und Flüssigkeiten.

13. Existenz einer Zustandsgleichung.

Unter dem Zustand eines Körpers versteht man, wie bereits bemerkt, die Gesammtheit aller physikalischen und chemischen Eigenschaften, die der Körper im betrachteten Moment aufweist. Die Erfahrung hat dargethan, dass man keine dieser Eigenschaften zu ändern vermag, ohne dass die anderen gleichfalls sich ändern, und dass es stets besonderer äusserer Eingriffe bedarf, wenn man diese anderen Eigenschaften unverändert erhalten will. Benutzen wir das Wort „natürlich" in dem schon geläufigen Sinne, so können wir sagen: auf natürlichem Wege ändern sich alle Eigenschaften eines Körpers, wenn eine oder mehrere dieser Eigenschaften variirt werden. Mathematisch bedeutet dieses, dass zwischen den verschiedenen Eigenschaften eines Körpers Beziehungen, Gleichungen vorhanden sind. Das sind die Zustandsgleichungen des Körpers. Die allgemeinste Zustandsgleichung wäre die Beziehung, welche alle Eigenschaften des Körpers umfasst. Ob es eine solche allgemeinste Gleichung giebt, kann wohl vermuthet werden, lässt sich aber im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht mit Bestimmtheit sagen. Sicher ist jedoch, dass nicht alle Eigenschaften eines Körpers unter allen Umständen in gleichem Maasse von einander abhängig sind. Manche hängen mit einander besonders eng zusammen, andere wieder sind so wenig an einander gebunden, dass die eine nur ganz unmerklich von Aenderungen der anderen beeinflusst wird. Man hat sich in Folge dessen daran gewöhnt, immer nur zwischen den stärker abhängigen Eigenschaften Beziehungen aufzusuchen, ja oft sogar nur zwischen den Eigenschaften, welche gerade den Gegenstand der Betrachtung bilden. Es ist klar, dass solche Beziehungen den Thatsachen nur angenähert entsprechen können. Namentlich betrifft dieses die analytische Form der Beziehungen,

ϑ die absolute Temperatur, so wäre hiernach eine Gleichung von der Form

$$\varphi(p, v, \vartheta) = 0$$

eine thermodynamische Zustandsgleichung. Indessen ist dabei noch zu bemerken, dass die Form dieser Gleichung verschieden sein kann, je nachdem der Zustand ein natürlicher oder erzwungener ist. Unter Zustandsgleichung überhaupt verstehen wir die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Volumen im natürlichen Zustande des Körpers. Diese natürliche Zustandsgleichung besteht immer, auch in den erzwungenen Zuständen, während Zustandsgleichungen für erzwungene Zustände nur auf die Vorgänge Anwendung finden, die der Zwang bedingt. Ich gehe erst auf die theoretische Ableitung der natürlichen Zustandsgleichung, insbesondere für Gase (und Flüssigkeiten) ein.

Ausgangspunkt für diese theoretische Ableitung der Zustandsgleichung der Körper bildet die Hypothese der Wärme als bestimmt durch die mittlere kinetische Energie der Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper. Man kann auch hierbei zwei Wege einschlagen: erstens indem man über diese Bewegung der Molekel nur allgemeine Annahmen macht, wie beispielsweise, dass selbst in kleinen Theilen der Körper alle möglichen Richtungen der Bewegung und alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sein sollen, oder dass jede Molekel Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung selbst in kurzen Zeitabschnitten sehr oft wechseln soll; zweitens, indem man über die Art der Bewegung selbst genaue Hypothesen aufstellt, etwa dass die Bahnen geradlinig oder kreisförmig sein sollen, dass die Bewegung eine fortschreitende, schwingende u. s. f. sein soll. Das erstere Verfahren muss als das allgemeinere umfassendere Gleichungen geben als das zweite, ist aber mit erheblich grösseren Schwierigkeiten verbunden. Ich schlage es zuerst ein.

14. Satz vom mittleren Virial und der mittleren lebendigen Kraft.

Da die kinematische Theorie der Wärme die Temperatur als proportional der mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung betrachtet, muss bei der Ableitung der Zustandsgleichung von einer Formel der Mechanik ausgegangen werden, welche diese lebendige Kraft enthalt, das ist die Gleichung für die lebendige Kraft überhaupt. Dieser zufolge haben wir, wenn die lebendige Kraft mit T bezeichnet wird, und m, x, y, z Masse und Coordinaten irgend eines sich bewegenden kleinsten Theilchens bedeuten:

$$T = \frac{1}{2}\sum m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right].$$

Multiplicirt man mit dem Zeitelement dt und bildet den Mittelwerth für irgend ein Zeitintervall i, so wird

$$\frac{1}{i}\int\limits_0^i T\,dt = \frac{1}{2i}\sum m\left[\int\limits_0^i\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt + \int\limits_0^i\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 dt + \int\limits_0^i\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 dt\right].$$

Aber es ist durch partielle Integration

$$\int\limits_0^i\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = \left(x\frac{dx}{dt}\right)_0^i - \int\limits_0^i x\frac{d^2x}{dt^2}\,dt,$$

$$\int\limits_0^i\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 dt = \left(y\frac{dy}{dt}\right)_0^i - \int\limits_0^i y\frac{d^2y}{dt^2}\,dt,$$

$$\int\limits_0^i\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 dt = \left(z\frac{dz}{dt}\right)_0^i - \int\limits_0^i z\frac{d^2z}{dt^2}\,dt,$$

also wird, da

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X, \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y, \qquad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z$$

ist, woselbst X, Y, Z die Componenten aller das betreffende Theilchen angreifenden Kräfte bedeuten, und weil ferner

$$x\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dx^2}{dt}, \quad y\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dy^2}{dt}, \quad z\frac{dz}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dz^2}{dt}$$

ist,

$$\frac{1}{i}\int\limits_0^i T\,dt = \frac{1}{4i}\sum m\left(\frac{d(x^2+y^2+z^2)}{dt}\right)_0^i - \frac{1}{2i}\sum\int\limits_0^i (Xx+Yy+Zz)\,dt.$$

Indem wir nunmehr den mittleren Werth einer Grösse durch Ueberstreichen ihres Symbols kennzeichnen, wird

$$\text{VIII}_1)\quad \overline{T} = \frac{1}{4i}\sum m\frac{d}{dt}\Big((x^2+y^2+z^2)_{t=i} - (x^2+y^2+z^2)_{t=0}\Big)$$
$$-\frac{1}{2}\sum\left(\overline{Xx+Yy+Zz}\right).$$

Soweit gilt die Gleichung noch allgemein für jede beliebige Bewegung. Charakterisiren wir nun die Bewegung, deren kinetische Energie die Wärme darstellen soll, dadurch, dass innerhalb eines Körpers unter den Molekeln alle möglichen Verhältnisse vertreten sein sollen, und beachten, dass $x^2+y^2+z^2$ nothwendig positiv ist, so wird von vornherein $\sum m(x^2+y^2+z^2)$ unveränderlich sein; ferner aber wird man zu jedem Werthe von $x^2+y^2+z^2$ einer Molekel zur Zeit $t=i$ eine andere Molekel angeben können, welche denselben Werth zur

Zeit $t = 0$ hat, an sich also wird schon $\sum m(x^2 + y^2 + z^2)_{t=t} - \sum m(x^2 + y^2 + z^2)_{t=0}$ gleich Null zu setzen sein, und da ausserdem jede der Grössen $\sum m(x^2 + y^2 + z^2)$ mit der Zeit t sich nicht ändert, so haben wir a fortiori

$$\sum\left(m\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2)_{t=t} - m\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2)_{t=0}\right) = 0.$$

Somit wird

$$\text{VIII}_2) \qquad \overline{T} = -\frac{1}{2}\sum\left(\overline{Xx + Yy + Zz}\right).$$

Dieser sehr merkwürdige Satz rührt von Clausius her, er weist darauf hin, dass man für jedes System, dessen kleinste Theilchen sich derartig bewegen, dass weder die Geschwindigkeiten noch die Entfernungen von irgend welchen festen Ausgangspunkten stets in demselben Sinne sich verändern — eine solche Bewegung nennt Clausius eine stationäre —, die lebendige Kraft aus den wirkenden Kräften und den Coordinaten der Molekel berechnen kann. Eigentlich sind die obigen Einschränkungen für die Bewegung schon zu weitgehend, sie würden unter Umständen die Wahl eines sehr grossen t verlangen, also die Mittelbildung über lange Zeiträume voraussetzen. In der That ist aber nichts weiter verlangt, als dass unter den Molekeln sich immer Paare angeben lassen, die bei gleichem Zustande des Körpers zu verschiedenen Zeiten gleiche Geschwindigkeiten für die Quadrate der Abstände von festen Punkten haben. Dies allein genügt schon, und man wird es, wenn die Körper nur einigermaassen ausgedehnt sind — sie können dabei noch recht klein sein — bei der ungeheueren Zahl von Molekeln, welche sie dann haben, selbst für kleinste Zeiträume ohne weiteres zugeben. Oder man wird — was ebenfalls allein genügt — annehmen, dass durchschnittlich in einem nur einigermaassen ausgedehnten Körper die Geschwindigkeit für die Quadrate des Abstandes der Molekel von einem festen Punkt immer gleich gross ist. Welche dieser Annahmen man machen will, ist für den Erfolg gleich. Für die Bewegung, welche wir den Molekeln gewöhnlich zuschreiben, treffen beide selbst in kleinsten Zeitintervallen, extreme Kleinheit der Körper ausgeschlossen, zu und verstärken sich, wie schon bemerkt, so da[illegible]n eine doch nicht ganz hinreichen sollte, die andere den R[illegible]vaigen Bedenken gegen die Vernachlässigung der in der G[illegible], die mittlere lebendige Kraft fortgelassenen Glieder h[illegible] können die thatsächlichen Bewegungen noch sehr ver- sc[illegible]in, und der obige Satz dürfte für alle möglichen Körper un[illegible]ltung haben. Man wird geneigt sein, ihn für die all- ge[illegible] Z[illegible]endsgleichung zu halten, und darin erblicke ich [illegible] dieses [illegible] wichtigen Clausius'schen Satzu[illegible]

Uebrigens weicht der hier gegebene Beweis von dem von Clausius gewählten etwas ab, man erhält den Satz nicht so zufällig wie bei Clausius. Das hat aus folgendem Grunde Werth. Offenbar drängt sich, wenn dem Satze eine so eminente Bedeutung, wie die, dass er die Zustandsgleichung angiebt, zugeschrieben wird, die Frage auf: warum ist es dieser gerade? kann man nicht durch andere Operationen andere, vielleicht noch wichtigere, weil genauere, Sätze erhalten, die eher den Anspruch auf die so hohe Stellung erheben dürfen? Leitet man den Satz so ab, wie es sonst geschieht, indem man die Galilei'schen Bewegungsgleichungen mit den Coordinaten multiplicirt, dann addirt und Mittelwerthe bildet, so sind jene Fragen unzweifelhaft am Platze, die Multiplication mit den Coordinaten ist rein zufällig, vielleicht wäre eine Multiplication mit anderen Grössen noch vortheilhafter. Hier ist von der Definitionsgleichung für die lebendige Kraft, als der einzig authentischen, selbst ausgegangen und sind keine zufällig einfallende Operationen vorgenommen; die Mittelwerthe müssen gebildet werden, weil die Zustandsgleichung nur solche Mittelwerthe enthält. Nur die partielle Integration hätte auch anders bewirkt werden können, als geschehen ist. Man hätte auch schreiben können:

$$\int_0^i \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = i\left(\frac{dx}{dt}\right)^2_{t=i} - 2\int_0^i t\,\frac{dx}{dt}\,\frac{d^2x}{dt^2}\,dt \text{ u. s. f.}$$

Dann hätte man

$$\frac{m}{2i}\int_0^i \left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right] dt = \frac{m}{2}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$
$$- \frac{m}{i}\int_0^i t\left(\frac{dx}{dt}\,\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt}\,\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt}\,\frac{d^2z}{dt^2}\right) dt,$$

also zufolge des Satzes der lebendigen Kraft

$$\overline{T} = T - \frac{1}{i}\int_0^i t\,\frac{dT}{dt}\,dt = T - (T - \overline{T}),$$

also eine identische Gleichung, oder eine Gleichung von der Form

$$\overline{T} = T - \sum \overline{t\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)}.$$

Auch diese zweite Form kann nichts geben, denn haben beispielsweise die Kräfte ein Potential U, so wäre

$$\overline{T} = T - \frac{1}{i}\sum\int_0^i t\,\frac{dU}{dt}\,dt = T - (U - \overline{U}),$$

[illegible] Kräfte gilt für mittlere Verhältnisse [illegible] was selbstverständlich ist. Hiernach führt [illegible] Integration zu nichts. Willkürliche Functionen [illegible] partielle Integrationen einzuführen, kann [illegible] Die gegebene Ableitung ist also [illegible]

[illegible] der Satz noch, es ist nämlich an- [illegible] beständig bewegenden Theilchen [illegible] gestaltet sind, dass man sie wie [illegible] wohl hinsichtlich der Berechnung [illegible] Kräfte. Das ist eine neue Hypo- [illegible] selbst betrifft. Man wird geneigt [illegible] Körper ohne weiteres als den That- [illegible] Nichts hindert, den Satz auf die [illegible] dann entstehen neue Schwierigkeiten. [illegible] sie werden bei den folgenden [illegible] und dort discutirt werden.

[illegible]

$$[illegible] \; Yy + \bar{Z}z)$$

[illegible] und den Satz

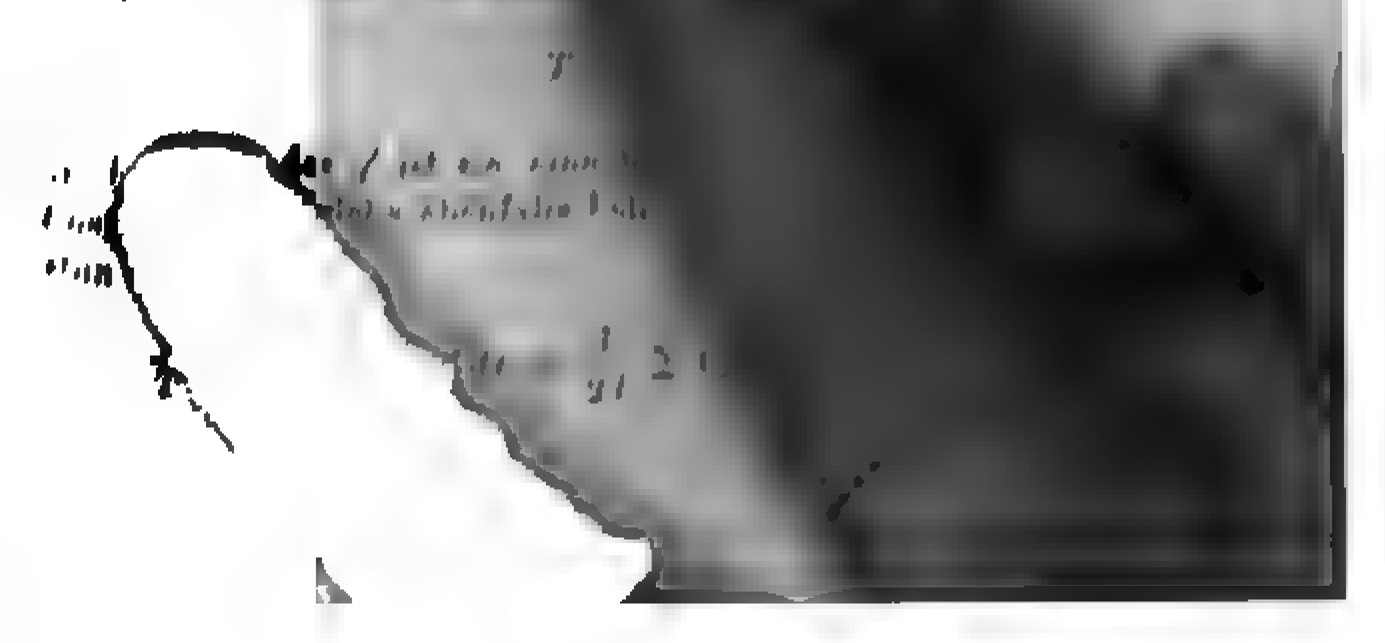
$$[illegible] \; T \; [illegible] \; V$$

[illegible]

[illegible] Kraft ist gleich dem mitt- [illegible]

[illegible] die Zustandsgleichung der Körper geben.

[illegible] dass die Bewegungen, Kräfte u. s. f. [illegible] Coordinaten der Theilchen bestimmt [illegible] sondern die Bewegung [illegible] Parametern $q_1, q_2, q_3, \ldots, q_n$ [illegible] windigkeiten $q_1', q_2', q_3', \ldots, q_n'$ [illegible] p_n. Die p sind dann [illegible] beliebige Functionen [illegible] der p und q' ist



Nach den **Lagrange**'schen Gleichungen ist aber, falls die Aenderung des Parameters q durch eine Kraft Q bewirkt wird:

$$\frac{dp}{dt} = Q + \frac{\partial T}{\partial q},$$

T als quadratische Function der q' aufgefasst, somit wird

$$\overline{T} = \frac{1}{2i} \sum (pq)_{t=0}^{t=i} - \frac{1}{2} \sum \overline{\left(Q + \frac{\partial T}{\partial q}\right) q}.$$

Wir müssen nun wieder annehmen, dass innerhalb der Σ zu jedem Werthe von pq für $t = i$ sich ein gleicher Werth für $t = 0$ angeben lässt. Alsdann ist

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \sum \overline{\left(Q + \frac{\partial T}{\partial q}\right) q}.$$

Nun haben wir

$$q \frac{\partial T}{\partial q} = \frac{\partial (q T)}{\partial q} - T.$$

Die Summation erstreckt sich auf alle q innerhalb des Körpers, T aber ist die momentane lebendige Kraft des ganzen Körpers, somit wird

$$\sum \overline{q \frac{\partial T}{\partial q}} = \sum \overline{\frac{\partial (q T)}{\partial q}} - n \overline{T}.$$

Darf man nun diese momentane lebendige Kraft der mittleren gleich setzen, so wird

$$\overline{\frac{\partial q T}{\partial q}} = \overline{\frac{\partial \overline{T} q}{\partial q}},$$

also, da alsdann $\overline{T}$ von q nicht abhängt:

$$\overline{\frac{\partial q T}{\partial q}} = \overline{T},$$

und es bleibt

VIII$_4$) $$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\Sigma q Q}$$

wie früher. Indessen ist für diesen allgemeinen Fall der Beweis viel undurchsichtiger, wenngleich man geneigt sein wird, die gemachten Annahmen für die Wärmebewegung der Körper als sehr wahrscheinlich zuzugestehen.

Endlich will ich den einfachen Fall betrachten, dass die Molekel [illegible]nen beschreiben, deren Coordinaten sich durch periodische Func- [illegible]tellen lassen. Sei also wie früher

$$\ldots, \quad y = \beta v + \eta, \quad z = \gamma w + \zeta.$$

[illegible]ch handelte, war

$$\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2),$$

sie ist in diesem Falle, da ξ, η, ζ von t nicht abhängen,

$$\frac{d}{dt}(\alpha^2 u^2 + \beta^2 v^2 + \gamma^2 w^2 + 2\alpha\xi u + 2\beta\eta v + 2\gamma\zeta w),$$

also, indem man

$$u = A \sin\frac{2\pi t}{i}, \quad v = B \sin\frac{2\pi t}{i}, \quad w = C \sin\frac{2\pi t}{i}$$

setzt, unter Fortlassung aller constanten Glieder

$$\frac{d}{dt}\left\{\left(\alpha^2 A^2 \sin^2\frac{2\pi t}{i} + \beta^2 B^2 \sin^2\frac{2\pi t}{i} + \gamma^2 C^2 \sin^2\frac{2\pi t}{i}\right) + \alpha A\xi \sin\frac{2\pi t}{i} + \beta B\eta \sin\frac{2\pi t}{i} + \gamma C\zeta \sin\frac{2\pi t}{i}\right\}.$$

Dieses giebt für $t = i$ sowohl als für $t = 0$ für den Klammernausdruck

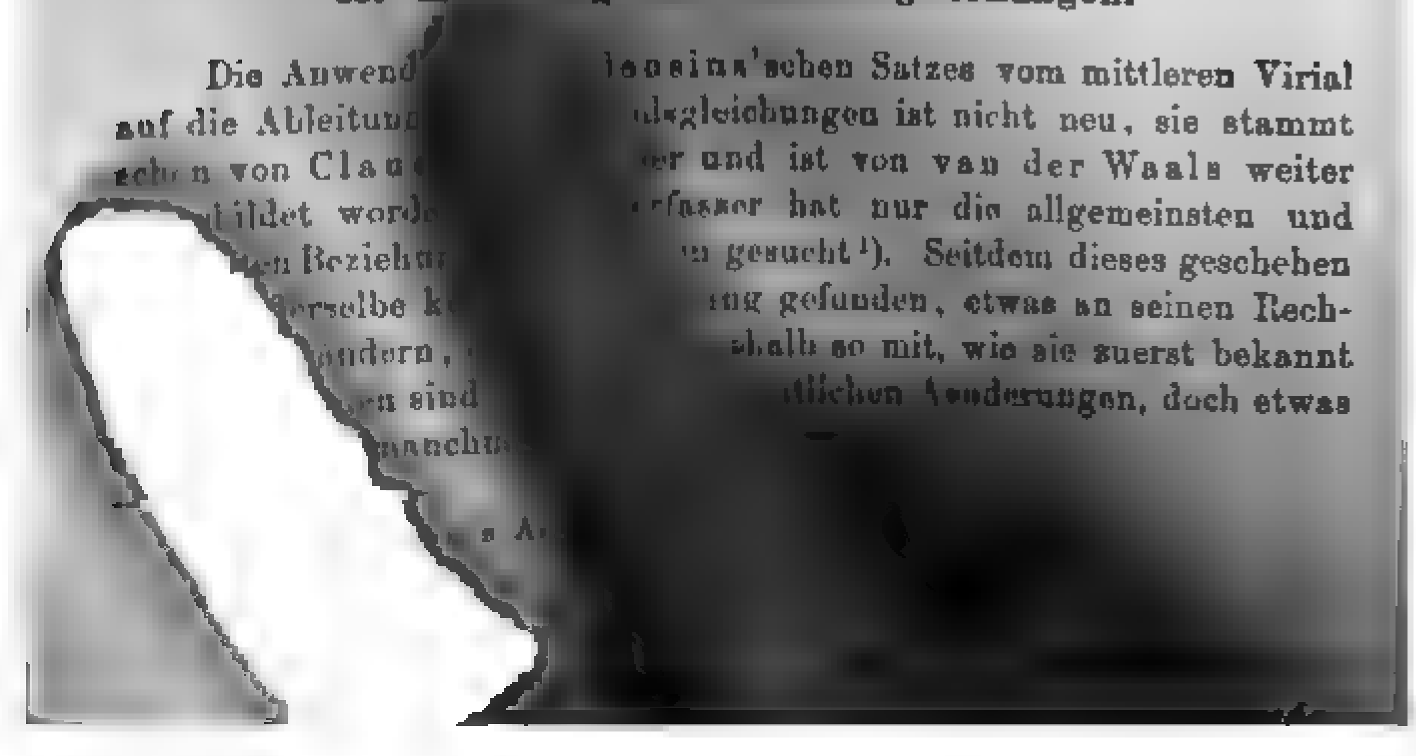
$$\frac{2\pi}{i}(\alpha A\xi + \beta B\eta + \gamma C\zeta).$$

In diesem Falle ist also ohne jede Hypothese

$$\left[\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2)\right]_{t=0}^{t=i} = 0,$$

und der Satz vom mittleren Virial gilt uneingeschränkt. Das Nämliche findet statt in unzählig vielen anderen Fällen, die man sich beliebig construiren kann.

Im Ganzen wird man hiernach wohl sagen dürfen, dass man durch Anwendung des Satzes vom mittleren Virial durchaus nicht zu befürchten hat, zu allzu speciellen Gleichungen zu gelangen. Im Gegentheil, man wird noch weitere Hypothesen einführen dürfen, um nicht allzu umfassende Beziehungen zu erhalten, deren Anwendbarkeit gewissen Zweifeln unterliegen könnte.



15. Ab[illegible]ung von Zustandsgleichungen.

Die Anwend[illegible] [illegible]ausius'schen Satzes vom mittleren Virial auf die Ableitun[illegible] [illegible]dsgleichungen ist nicht neu, sie stammt schon von Clau[illegible] [illegible]er und ist von van der Waals weiter [illegible]ildet word[illegible] [illegible]rfasser hat nur die allgemeinsten und [illegible]n Beziehu[illegible] [illegible]n gesucht[1]. Seitdem dieses geschehen [illegible]erselbe k[illegible] [illegible]ung gefunden, etwas an seinen Rech[illegible]ndern, [illegible] [illegible]shalb so mit, wie sie zuerst bekannt [illegible]n sind [illegible] [illegible]tlichen Aenderungen, doch etwas [illegible]nnchu[illegible]

[illegible]s A[illegible]

Es handelt sich um recht verwickelte Rechnungen; um deren Verständniss nicht zu erschweren, lasse ich sie im Zusammenhange folgen und füge die Discussion an den Schluss der Betrachtung.

Ist eine Reihe von Körpertheilchen in stationärer Bewegung begriffen, in dem früher definirten Sinne, und bezeichnet T die kinetische Energie dieser Bewegung, während X_i, Y_i, Z_i die Componenten der inneren, X_e, Y_e, Z_e die der äusseren auf die Theilchen wirkenden Kräfte, x, y, z die Coordinaten eines Theilchens angeben, so ist also nach dem Satze vom mittleren Virial:

$$\text{VIII}_5)\quad \overline{T} = -\frac{1}{2}\Sigma\,\overline{(X_e x + Y_e y + Z_e z)} - \frac{1}{2}\Sigma\,\overline{(X_i x + Y_i y + Z_i z)}.$$

Die Grössen auf der rechten Seite sind das äussere, bezw. innere mittlere Virial. Clausius[1]) hat darauf hingewiesen, dass dieser Satz auch für beliebige Componenten der Bewegung, sowie für jede beliebige Zahl der Theilchen angewendet werden kann, falls eben die Bewegung nach jeder Richtung und für jedes Theilchen stationär ist. Der Satz, der im früher angegebenen Sinne als Näherungsformel aufzufassen ist, wird um so richtigere Ergebnisse liefern, je mehr Glieder man aufnimmt, wodurch die Bewegung sich in sich ausgleichen kann. Die grösste Genauigkeit kommt ihm also zu, wenn man ihn auf alle im System vorhandenen sich einzeln bewegenden Theile, also auf die Atome erstreckt und die gesammte Bewegung in Rechnung stellt. Dieses ist leider noch nicht möglich. Im Folgenden beziehen sich die Ergebnisse auf die Molekel.

Selbstverständlich werden wir aber Molekel auch in Atome zu zerlegen haben[2]).

Das äussere mittlere Virial lassen wir zunächst ausser Betracht. Das mittlere innere Virial bezeichnen wir mit V_i.

Die Berechnung dieses mittleren inneren Virials hängt von den Annahmen ab, die man in Bezug auf die innere Beschaffenheit der Körper macht. Da hierüber nur Vermuthungen aufgestellt werden können, ist es gut, die Rechnung mit verschiedenen Annahmen auszuführen, um mehrere Gleichungen zu gewinnen, aus denen die der Erfahrung am besten entsprechende ausgewählt werden kann.

1. Die erste Annahme, die wir der Berechnung zu Grunde legen, sei die, dass diese Berechnung so ausgeführt werden darf, als ob der Körper, um den es sich handelt, aus continuirlich mit gleichmässiger

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 112, 130.

[2]) In meiner citirten Abhandlung habe ich geglaubt, alles auf die Atome bezogen zu haben. Inzwischen musste ich einsehen, dass das nicht richtig ist, [illegible]lich die Rechnungen sich nur auf die Molekel erstrecken; [illegible]tomen die Rede ist, dient alles doch nur dem Zweck, die [illegible] für die Molekel zu ermitteln. Nur das Stossvirial der [illegible]von eine Ausnahme. Wollte man alles auf Atome be[illegible] von deren absoluten Bewegungen ausgehen.

[illegible] vertheilter Substanz besteht. Diese Dichte sei ϱ; mit dv, dv' [illegible] wir Raumelemente des Körpers, mit x, y, z; x', y', z' deren [illegible] mit K die zwischen ihnen wirkende Kraft, von welcher [illegible], dass sie allein von der Entfernung r der betreffenden [illegible] abhängt. Setzen wir:

$$-\int_r K\,dr = F(r),$$

[illegible] Virial, weil in diesem Falle jeder beliebige [illegible] der mittlere ist,

$$\left[\frac{\varrho^2}{4}\iiint x'\left(\iiint \frac{\partial F}{\partial x'}\,dv\right)dv' \right.$$

$$\left. \iiint y'\left(\iiint \frac{\partial F}{\partial y'}\,dv\right)dv' + \iiint z'\left(\iiint \frac{\partial F}{\partial z'}\,dv\right)dv'\right],$$

[illegible]

$$\iiint F\,dv \quad L, \quad \frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{2} = \mu'$$

[illegible]

$$\frac{\varrho^2}{4}\iiint\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\frac{\partial \mu'}{\partial x'} + \frac{\partial L}{\partial y'}\frac{\partial \mu'}{\partial y'} + \frac{\partial L}{\partial z'}\frac{\partial \mu'}{\partial z'}\right)dv'.$$

[illegible] Satz ist, falls U, V zwei Functionen von [illegible] Δ als Abkürzung für die Operation

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

[illegible] zusammenhängenden Raum v, der von einer [illegible] wird, deren nach aussen gerichtete Normale [illegible]

$$\iiint\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z}\right)dv$$

[illegible]

$$\iiint (U\,\Delta V)\,dv + \iint_S U\frac{\partial V}{\partial n}\,dS,$$

[illegible] überhaupt einen Sinn haben. Hiernach wird, [illegible] L [illegible] μ' setzen und beachten, dass dann $\Delta V =$ [illegible]

$$\frac{3}{4}\varrho^2\iiint_v L\,dv' - \frac{\varrho^2}{4}\iint_{S'} L\frac{\partial \mu'}{\partial n}\,dS'.$$

[illegible] des ersten dreifachen Integrals wende ich wiederum [illegible] Satz, jedoch mit anderen Functionen, an.

Zunächst ist

$$\iiint L\,dv' = \iiint\left(\iiint F\,dv\right)dv'.$$

Wir denken uns innerhalb des Raumes v', den der Körper einnimmt, an der Stelle x', y', z' ein Element dv', bezeichnen die Entfernung dieses festen Elementes dv' von dem durch den Raum v wandernden dv mit r und setzen $V = 1/r$, dann ist ΔV überall im Raume v gleich Null, nur nicht an der Stelle, wo das Element dv' liegt, dort hat diese Grösse den Werth -4π, und wenn U' den Werth von U an derselben Stelle angiebt, bekommt man aus dem Green'schen Satz:

$$\iiint dv\,\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial z}\right) = 4\pi\varrho U' - \iiint dS\,U\,\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial n}.$$

Die Function U wähle ich so, dass das Glied zur linken Hand in $\int\int\int F(r)\,dv$ übergeht; dazu muss sein:

$$F(r) = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial U}{dx}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial z}\right),$$

somit:

$$U = -\int_r^{\delta_1}\xi^2 F(\xi)\,d\xi.$$

Die obere Grenze δ_1 ist von r unabhängig und so beschaffen, dass für sie das Integral verschwindet. Ersetzen wir das Symbol U durch P, bezeichnen also mit $P(r)$ eine Function von r, die mit der Potentialfunction durch die Gleichung:

$$P(r) = -\int_{\delta_1}^{r}\xi^2 F(\xi)\,d\xi$$

verbunden ist, so resultirt:

$$\iiint F(r)\,dv = 4\pi P' + \iint\frac{dS}{r^2}\,P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}.$$

Wir haben nun, um $\int\int\int L\,dv'$ zu bilden, mit dv' zu multipliciren und wieder dreimal zu integriren. Hiernach wird

$$\iiint L\,dv' = \iiint 4\pi P'\,dv' + \iiint dv'\left(\iint\frac{dS}{r^2}\,P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\right);$$

P' ist eine Constante, und um das besonders hervorzuheben, ersetzen wir es, wie es sein muss, durch $P(0)$, wo also:

$$P(0) = -\int_0^{\delta_1} \xi^2 F(\xi)\, d\xi$$

ist. Also geht das erste Glied über in $4\pi P(0) v$, wo v den ganzen vom Körper eingenommenen Raum bedeutet. Im zweiten Gliede dürfen wir die Integrationenfolge umkehren; bezeichnen wir dieses zweite Glied mit Φ, so ist also auch:

$$\Phi = \iint dS \left(\iiint \frac{dv'}{r^2} P(r) \frac{\partial r}{\partial n}\right),$$

und wir haben das Integral:

$$J = \iiint \frac{dv'}{r^2} P(r) \frac{\partial r}{\partial n}$$

zu reduciren.

r bedeutet hier die Entfernung eines im Raume v' herumwandernden Elementes dv' von einem ganz festen Punkte P der Oberfläche S dieses Raumes, n ist eine feste Richtung. Solange nun das Element dv' dem Element dS bei P nicht zu nahe kommt, ist $1/r^2$ endlich, wenn es aber in die Nachbarschaft von P tritt, wächst $1/r^2$ über alle Grenzen. Wir scheiden nun die Nachbarschaft von P dadurch von dem Raume v' aus, dass wir um P mit einem sehr kleinen Radius δ eine Kugelfläche legen; die Oberfläche zerschneidet dann diese Kugel in zwei Theile, von denen der eine ausserhalb, der andere innerhalb des Körpers liegt, nur dieser letztere gehört unserer Betrachtung an. Wenn die Oberfläche S bei P keine Unstetigkeiten aufweist, wird dieser Theil als Halbkugel anzusehen sein, und unser Integral J zerfällt in zwei Glieder J_1 und J_2, deren erstes sich auf den ganzen Raum v' ausschliesslich der an P gelegten Halbkugel, deren zweites sich lediglich auf diese Halbkugel bezieht. Indem wir in diesem zweiten Gliede Kugelcoordinaten einführen, so dass $dv' = 2\pi r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta$ wird, und beachten, dass n in der Verlängerung der Axe der Halbkugel liegt, wird $\cos(r, n) = -\cos\vartheta$, somit:

$$J_2 = 2\pi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\delta} \sin\vartheta \cos\vartheta\, P(r)\, dr.$$

Setzen wir:

$$-\int_r^{\delta} P(\eta)\, d\eta = Q(r, \delta),$$

so geht J_2 über in:

$$J_2 = -\pi Q(0, \delta).$$

Im Integral J_1 sind alle Grössen stets endlich; wenden wir wieder den Green'schen Satz an und machen $V = 1/r$, so ist ΔV überall 0, und es bleibt nach dem Green'schen Satz

$$(\beta) \quad \iiint \frac{dv'}{r^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial V}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial V}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'}\right) = \iint \frac{dS'}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n} V.$$

mit v' ist hier der Raum v abzüglich der Halbkugel an P, mit S' die Oberfläche dieses Raumes bezeichnet, also eine Fläche, die überall mit S zusammenfällt und nur bei P statt des P umgebenden Elementes von S eine Halbkugelfläche zur Ergänzung hat. Um zu J_1 zu gelangen, haben wir U so zu wählen, dass:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = P(r)\frac{\partial r}{\partial n}$$

wird. Nach einer leichten Ueberlegung findet man:

$$U = -\frac{\partial r}{\partial n}\int_r^{\delta_2} P(r)\,dr,$$

wo die obere Grenze des Integrals so gross ist, dass für sie das Integral verschwindet.

Setzen wir, ähnlich wie bei der Reduction von J_2:

$$-\int_r^{\delta_2} P(r)\,dr = Q(r),$$

so wird:

$$U = \frac{\partial r}{\partial n}\,Q(r),$$

also:

$$\frac{\partial U}{\partial x'} = \frac{\partial^2 r}{\partial x' . \partial n}\,Q(r) + \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial x'}\cdot P(r).$$

n ist eine feste Richtung und hängt in keiner Weise von x' ab, es dürfen daher die Differentiationen nach x' und n mit einander vertauscht werden, dann folgt aber:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} = \frac{1}{2}\,Q(r)\,\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial x'}\right)^2 + P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial x'}\right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} = \frac{1}{2}\,Q(r)\,\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial y'}\right)^2 + P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial y'}\right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = \frac{1}{2}\,Q(r)\,\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial z'}\right)^2 + P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial z'}\right)^2,$$

woraus durch Addition sich ergiebt:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}.$$

Damit findet man:

$$J_1 = \iiint d\overline{v}\,\frac{P(r)}{r^2}\,\frac{\partial r}{\partial n} = \iint d\overline{S}\,\frac{\partial r}{\partial n'}\,\frac{\partial r}{\partial n}\,\frac{Q(r)}{r^2},$$

r ist hier im Flächenintegral die Entfernung der Stelle P von irgend einem Punkte Q der Oberfläche $\overline{S}$. Für einen Punkt Q, der der Halbkugel an P angehört, ist $\partial r/\partial n' = +1$, somit der Betrag des Flächen-

... wie sich leicht ergiebt, gleich ... die Fläche S', abzüglich eines als ... um P herum, mit S_0', so wird:

$$\ldots \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{Q(r)}{r^2} - \pi Q(\delta).$$

... ist sowohl $\partial r/\partial n$ als $\partial r/\partial n'$ gleich ... endlich ist, dürfen wir σ unbedenklich ... schreiben S', und damit wird:

$$\pi Q(\delta) + \iint d S' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{Q(r)}{r^2}.$$

$$\ldots - \int_{\delta}^{\delta_2} P(r)\, dr = -\int_{0}^{\delta_2} P(r)\, dr = Q(0),$$

$$\ldots Q(0) + \iint d S' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{Q(r)}{r^2},$$

... Hülfsgrösse δ verschwunden ist.

$$\ldots \iiint F d v' - 4 \pi v P(o) - \pi S Q(o)$$

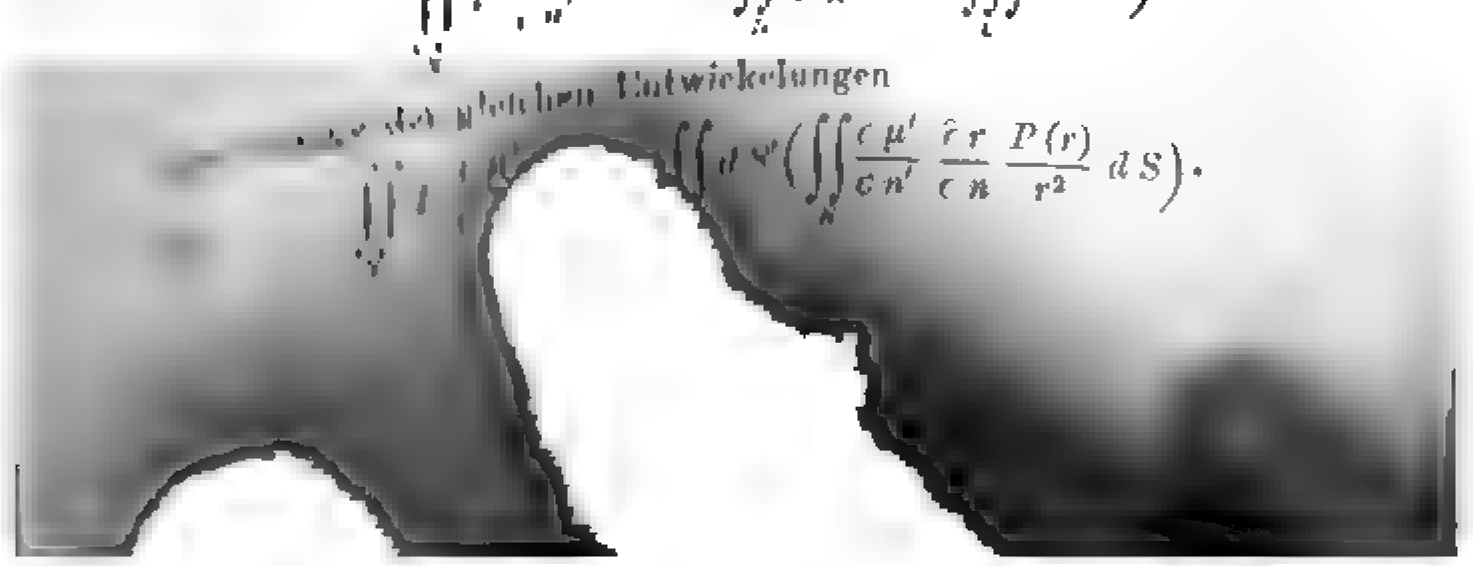
$$\ldots \iint_{S} d S' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{Q(r)}{r^2},$$

$$\int \alpha^2 F(\alpha)\, d\alpha, \quad Q(r) = -\int_{r}^{\delta_2} P(\beta)\, d\beta$$

$$= \ldots \int_{r}^{\delta_2} d\beta \int_{\beta}^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha)\, d\alpha,$$

... ein Flächenelement und eine Normale der gleichen ... und so gewählt, dass für sie die Integrale P und Q ... Ferner haben wir

$$\iint \ldots \frac{\partial \mu'}{\partial n'} d S' \ldots \iint_{S} \frac{\partial \mu'}{\partial n'} d S' \left(\iiint F d v \right),$$



... der gleichen Entwickelungen

$$\iint \ldots \iint d S' \left(\iint_{S} \frac{\partial \mu'}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{P(r)}{r^2} d S \right).$$

Es wird hiernach das innere Virial:

1 d)
$$\begin{cases} \overline{V_i} = \frac{3}{4}\varrho^2\Big[4\pi v P(o) - \pi S Q(o) + \iint\limits_S dS \iint\limits_S dS' \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{Q(r)}{r^2} \\ \qquad - \frac{1}{3}\iint\limits_S dS' \iint\limits_S dS \frac{\partial \mu'}{\partial n'}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{P(r)}{r^2}\Big]. \end{cases}$$

Die Doppelflächenintegrale sind auf die Oberfläche des Körpers zu beziehen. Gauss[1]) hat nachgewiesen, dass das erste Flächenintegral unter Zugrundelegung der bekannten Annahmen über die Molekularkräfte, falls der Körper keine unendlich dünnen Lamellen bildet und keine Sprünge in seinem Innern hat, verschwindend klein ist gegen die anderen Glieder. Von dem zweiten Flächenintegral das nämliche einzusehen, ist leicht. Lassen wir also beide Flächenintegrale fort, so wird[2]):

1 e) $$\overline{V_i} = 3\pi\varrho^2 v P(o) - \frac{3}{4}\pi\varrho^2 S Q(o).$$

Die innere potentielle Energie ist bis auf einen Anfangswerth $U_i^{(o)}$ nach Gauss:

2 a) $$\overline{U_i} = 2\pi\varrho^2 v P(o) - \frac{1}{2}\pi\varrho^2 S Q(o),$$

woselbst alle Grössen genau die nämliche Bedeutung haben wie die gleichbezeichneten in den vorstehenden Entwickelungen. Wir bekommen hiernach:

3) $$\overline{V_i} = \frac{3}{2}(\overline{U_i} - U_i^{(o)}).$$

Das innere Virial ist also in diesem Falle (bis auf einen Anfangswerth) gleich $\frac{3}{2}$ von der inneren potentiellen Energie, genau so, wie das von einem äusseren Druck herrührende äussere Virial nach Clausius gleich ist $\frac{3}{2}$ von der diesem Druck entsprechenden Energie. Setzen wir noch:

3′) $$K_G = 2\pi\varrho^2 P(o), \quad H_G = \pi\varrho^2 Q(o),$$

so wird

1 f) $$\overline{V_i} = \frac{3}{2}\left(K_G v - \frac{1}{2} H_G S\right),$$

2 b) $$\overline{U_i} = \left(K_G v - \frac{1}{2} H_G S\right) + U_i^{(o)}.$$

---

[1]) Werke. Ausgabe von 1867, Bd. V, S. 31 bis 77.

[2]) Zu demselben Werthe gelangt man, wenn man das innere Virial durch den Clausius'schen Ausdruck $-\frac{1}{4}\Sigma r(\partial F/\partial r)$ darstellt, wo $\partial F/\partial r$ die Kraft zweier um r abstehender Theilchen auf einander angiebt. Doch giebt es auch noch andere Näherungsformeln.

K. und H. sind die Gauss'schen Capillaritätsconstanten. Die Discussion dieser Formeln folgt später, ich gehe sogleich zu der zweiten Berechnungsweise über.

2. Es mögen also die Körper aus getrennten Molekeln bestehen, die ihrerseits wieder aus Atomen zusammengesetzt sind. Molekeln und Atome sollen sich in stationärer Bewegung befinden. Die Molekeln können zwar Atome unter einander austauschen, durchschnittlich sollen sie aber aus den gleichen Atomen bestehen. Auch soll durchschnittlich jede Molekel ihre Masse unverändert beibehalten. Dieses kann man [illegible] wenn man, wie es neuerdings geschieht, von einer [illegible] Unveränderlichkeit der Molekeln absieht und ständig vor sich gehende Associationen und Bindungen annimmt. Ich berechne das Virial des Körpers aus dem Virial seiner einzelnen Theile, der [illegible] ich voraussetze, dass man über Molekeln genau so gut [illegible] wie über ausgedehnte Körper. Wenn eine solche Voraussetzung [illegible] erscheinen sollte, so sei daran erinnert, dass [illegible] jedenfalls nichts im Wege steht, da ja die mathematischen [illegible] der Integration beliebig klein, selbst gegen die Dimensionen [illegible] Atome, das ja immer noch eine physikalische Grösse [illegible] können. Die Theorieen, welche in einem [illegible] Zahl von Molekeln enthalten sein lassen, [illegible] Grössenverhältnissen aus. Sodann ist hervor[illegible] ungemein geringen Entfernungen, [illegible] Atom- und Molekularwirkungen noch bemerkbar [illegible] Molekeln endliche Grössen sind.

[illegible] Molekel in einem bestimmten Augen[illegible] Kräften des Körpers. Dieses [illegible] verursacht durch die inneren [illegible] Atome zusammenhalten, einem [illegible] anderen Molekeln auf diese [illegible] Er besteht aus dem [illegible] wirkenden Kräfte ver[illegible] den Virial V_m, welches [illegible] auftretenden le[illegible]

[illegible] Ueberlegung [illegible] stationäre ist. [illegible] Richtungen [illegible] Molekel trotz [illegible] als ihr [illegible] einer ge[illegible] durchmachen [illegible] einzelnen [illegible] zugleich [illegible] Substanz

erfüllt sei, deren Dichte überall die nämliche ist und der der Molekel selbst, die wir mit δ bezeichnen, gleichkommt[1]). Wenn die Molekel nicht innerhalb eines bestimmten Gebietes bleibt, sondern — wie das bei Flüssigkeiten wahrscheinlich der Fall ist — durch grössere Theile der Masse unregelmässig herumschweift, können wir doch von der gleichen Conception Gebrauch machen, indem wir an Stelle der Molekel andere in das Gebiet eintreten lassen. Berechnen wir nun das Virial aller anderen Molekeln auf eine Molekel in ihren sämmtlichen Lagen innerhalb ihres Bewegungsgebietes, so erhalten wir das mittlere Virial der Molekel durch Multiplication mit τ / W, woselbst W den Inhalt des Bewegungsgebietes, τ das Volumen der Molekel angiebt. Ersteres Virial aber können wir so bilden, als ob es sich um eine im Raume W continuirlich verbreitete Substanz handelte. Wir müssen aber zwei Fälle unterscheiden:

a) Wenn die Bewegung der Molekeln dadurch begrenzt ist, dass diese an einander stossen, grenzt W überall an Molekeln, und wir können das Virial so bestimmen, als ob es sich um die Wirkung einer continuirlich vertheilten Masse auf eine daran grenzende andere Masse handelte. v' sei das Volumen ausschliesslich des Bewegungsgebietes W, ϱ' die Dichte berechnet aus der aller anderen Molekeln, f das Potential. Wir haben zunächst für das gesuchte mittlere Virial

$$4\text{ a)} \qquad \overline{V''_{im}} = -\frac{\tau}{2W}\,\delta\,\varrho' \iiint\limits_{v'} d\,v' \iiint\limits_{W} \left(x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} \right) d\,W.$$

Hiernach wird, da die Räume v' und W sich ausschliessen (keine Theile gemeinschaftlich haben), wie unter (1)

$$4\text{ b)} \qquad \begin{cases} \overline{V''_{im}} = \frac{3}{4}\,\delta\,\varrho' \Big[\pi\,q(o)\,s + \iint\limits_{s} d\,s \iint\limits_{S'} d\,S' \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} \\ \qquad - \frac{1}{3}\iint\limits_{s} d\,s \iint\limits_{S'} d\,S' \frac{\partial \mu'}{\partial n'}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{p(r)}{r^2} \Big]. \end{cases}$$

In dieser Formel sind s, S' die Oberflächen der Räume W und v'; n, n' die äusseren Normalen an $d\,s$ und $d\,S'$ und p und q Functionen von der Art der P und Q, nämlich

$$4') \qquad \begin{cases} p(r) = -\int\limits_{r}^{\delta_1''} \alpha^2 f(\alpha)\,d\,\alpha, \\ q(r) = -\int\limits_{r}^{\delta_2''} p(\beta)\,d\,\beta = +\int\limits_{r}^{\delta_2''} d\,\beta \int\limits_{\beta}^{\delta_1''} \alpha^2 f(\alpha)\,d\,\alpha. \end{cases}$$

[1]) Hier sieht man deutlich, dass die Berechnung sich auf die Molekel erstreckt, nicht auf die Atome, denn in Folge ihrer eigenen Bewegungen in der Molekel gehen diese durch jeden Punkt des betreffenden Raumes in gleicher Zeit viel öfter als die Molekeln, was oben gar nicht berücksichtigt ist.

Nun dürfen wir bei den Integrationen über die Fläche S' diejenigen Theile, welche sich auf die äussere Oberfläche S des Körpers beziehen, fortlassen, weil für sie die Integrale gegen die anderen Grössen verschwindend klein sind[1]). Statt S' und dS' können wir also setzen s und ds, indem wir zugleich unter n' lediglich die Normale an ds verstehen. Setzen wir, um den Werth des ersten Doppelflächenintegrals zu bestimmen,

$$\frac{\partial r}{\partial n} = \cos\vartheta, \quad \frac{\partial r}{\partial n'} = \cos\vartheta',$$

so ist ϑ der Winkel, den die Linie von ds' nach ds mit der an ds nach aussen gezogenen Normale einschliesst, ϑ' der Winkel, den die von ds nach ds' laufende Linie mit der Normale an ds' bildet. Nehmen wir die Gestalt des Raumes W durchschnittlich kugelförmig an, bezeichnen mit φ den Winkel, den zwei Radien im Kugelmittelpunkte einschliessen, und beachten, dass n und n' entgegengesetzt gerichtet sind, so haben wir

$$\cos\vartheta = \sin\frac{\varphi}{2}, \quad \cos\vartheta' = -\sin\frac{\varphi}{2}, \quad r^2 = 4\,a^2 \sin^2\frac{\varphi}{2},$$

woselbst a der Radius von W ist. Hiernach wird

$$\iint\limits_{s} ds \iint\limits_{s'} ds' \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} = -\frac{1}{4\,a^2}\iint\limits_{s} ds \iint\limits_{s'} ds'\, q(r) = -\pi\, q_s\, s.$$

woselbst q_s den Mittelwerth der Function q auf der Oberfläche s des Raumes W, genommen von irgend einem Punkte dieser Oberfläche, angiebt.

Das zweite Doppelflächenintegral kann fortgelassen werden. Es ist nämlich unter gleichen Annahmen $\frac{\partial\mu}{\partial n} = x_m \frac{\partial\xi}{\partial n} + y_m \frac{\partial\eta}{\partial n} + z_m \frac{\partial\zeta}{\partial n}$; x_m, y_m, z_m sind die Coordinaten der Mitte von W; ξ, η, ζ die eines Oberflächenpunktes bezogen auf diese Mitte. Ausserdem ist noch

$$\iint \frac{\partial\xi}{\partial n}\, ds = \iint \frac{\partial\eta}{\partial n}\, ds = \iint \frac{\partial\zeta}{\partial n}\, ds = 0.$$

Es bleibt also:

4) [illegible] $= -\frac{1}{W}$ [illegible] $q_s s.$

[illegible] stossen, grenzt W nicht [illegible] zur allseitigen Berührung [illegible] mit W ausgedehnt und [illegible] W', innerhalb deren W

[illegible] Verhältnisse an der Oberfläche [illegible]

Hieraus folgt

$$\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'} = \cos\vartheta_1 \cos\vartheta_1' = \frac{1}{4aa'}\left(r^2 - \frac{(a'-a)^2(a'+a)^2}{r^2}\right)$$

$$r^2 = a^2 + a'^2 - 2aa'\cos\varphi, = (a'-a)^2 - 4aa'\sin^2\frac{\varphi}{2},$$

somit wird

$$\iint ds \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} = \frac{1}{4aa'}\left[\iint\limits_s ds\, q(r) - (a'-a)^2(a'+a)^2\iint\limits_s ds\frac{q(r)}{r^4}\right],$$

also, indem wir mit $q_{ss'}$ bezw. $y_{ss'}$ die Mittelwerthe der Functionen $q(r)$ bezw. $q(r)/r^4$ auf der Kugelfläche s genommen von irgend einem Punkte der Kugelfläche s' bezeichnen,

$$\iint\limits_s ds\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} = \pi\frac{a}{a'}[q_{ss'} - (a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss'}].$$

Somit haben wir

6 b) $$\overline{V}''_{im} = -\frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\varrho'\delta\pi s'\frac{a}{a'}[q_{ss'} - (a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss'}].$$

Die Berechnungsweise gilt zunächst nur, wenn a' von a verschieden ist. Dass man jedoch für den Fall $a' = a$ hieraus die Formel unter 4 c) ableiten kann, ist leicht zu zeigen. Es ist der Definition zufolge

5′ a) $$y_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2}\iint\limits_s ds\frac{q(r)}{r^4}.$$

Da $ds = a^2\sin\varphi\, d\varphi\, d\vartheta$ gesetzt werden kann, wo φ von 0 bis π, ϑ von 0 bis 2π geht, haben wir wegen $\sin\varphi\, d\varphi = (r/aa')dr$

5′ b) $$y_{ss'} = \frac{1}{2aa'}\int\limits_{a'-a}^{a'+a}\frac{q(r)}{r^3}dr.$$

Dieses ist zunächst eine neue Form für die Function $y_{ss'}$; das in dieser enthaltene Integral kommt bereits bei **Gauss** vor [1]. Setzen wir $a' - a = \varepsilon$, so können wir schreiben

$$q(r) = q(\varepsilon) + \sin^2\frac{\varphi}{2}f_1 + \sin^4\frac{\varphi}{2}f_2 + \cdots$$

woselbst die $f_1, f_2 \ldots$ für die Integration constante Grössen darstellen. Das erste Glied in $y_{ss'}$ ist hiernach

$$\frac{q(\varepsilon)}{2aa'}\int\limits_{a'-a}^{a'+a}\frac{1}{r^3}dr = +\frac{q(\varepsilon)}{(a'-a)^2(a'+a)^2}.$$

---

[1] Werke 5, S. 50, Art. 15.

Dieses Glied enthält also im Nenner $(a' - a)^2$. In den folgenden Gliedern ist der Factor

$$sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{(a' - a)^2 - r^2}{4aa'}.$$

Sie haben also die Form

$$\frac{f_k}{2aa'} \int\limits_{a'-a}^{a'+a} \frac{[(a' - a)^2 - r^2]^x}{(4aa')^x} \frac{dr}{r^3}$$

und enthalten jedenfalls nicht mehr $(a' - a^2)$ im Nenner. Hiernach ist

$$\lim_{a'=a} [(a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'}] = \lim_{\varepsilon=0} q(\varepsilon) = q(o)$$

und die Gleichung 6 b) geht in die Gleichung 4 c) über.

Bezeichnen wir nunmehr mit Θ das Volumen aller Molekeln, also $N\tau$, mit v das Volumen des Körpers, so ist im Falle a) der Factor $\tau / W = \Theta / v$, im Falle b) jedoch wird

$$8') \qquad \frac{\tau}{W} = \frac{\Theta}{v - N\frac{4}{3}\pi(a'^3 - a^3)}.$$

Wir haben also für das mittlere Virial aller Molekeln auf einander: im Falle a)

$$8\text{ a)} \qquad \overline{V''_{im}} = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{v} \delta \varrho' \pi [q(o) - q_s] S_b,$$

im Falle b)

$$8\text{ b)} \quad \overline{V''_{im}} = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{v - N\frac{4}{3}\pi(a'^3 - a^3)} \delta \varrho' \pi \left((a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'} - q_{ss'} \frac{a}{a'}\right) S_f.$$

Hierin sind $S_b = Ns$, $S_f = Ns'$ die Summen sämmtlicher Oberflächen der Bewegungsgebiete, bezw. der freien Umgebungen der einzelnen Molekeln, N giebt die Anzahl aller Molekeln.

Zweitens kommt in Betracht das Virial V'_{im}, herrührend von den Zusammenstössen der Molekeln. Dieses ist von Null verschieden nur im Falle a), im Falle b) existirt es nicht. Es ist zuerst von H. A. Lorentz berechnet worden[1]). Ich habe jedoch noch Folgendes zu bemerken. Die Berechnung von Lorentz beruht auf der Annahme, dass die Molekeln beim Zusammenprallen gar keine Formveränderung erfahren, der Druck, der während des Stosses entsteht, wird also als constant angesehen, da der Stoss nur einen Moment dauern soll. Das wird wohl den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen, da der Druck von 0 bis zu einem grösseren Betrage mit der Deformation zunimmt und von diesem Betrage bis 0 wieder abnimmt. Die Annahme ist auch nicht nöthig, da man auch mit dem variabeln Druck rechnen

---

[1]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, S. 127 ff. 1881.

[illegible] *Druck* [illegible] setzen, weil [illegible] Zusammen[illegible] Masse auftreten [illegible] früheren [illegible] dass beim Zusammen[illegible] Kräfte entstehen, dass dabei nur die[illegible] Entfaltung gelangen, welche auch schon vor [illegible] Zusammen[illegible] gewesen sind — dieses betrifft ins[illegible] von Maxwell —, so hat man das Virial [illegible] auch im Falle a) fortzulassen. Dieses Virial kann [illegible] problematisch bezeichnen: es kann vor[illegible] aber nicht nothwendig da zu sein, die Er[illegible]. Vielleicht hat sich die von Lorentz an[illegible] von Maxwell auf dieses Problematische des [illegible] bezogen. Wir nehmen aber, um vollständig zu [illegible] solches Virial vorhanden sei, und berechnen es zwar [illegible] der Lorentz'schen Entwickelungen, aber unter [illegible] des Umstandes, dass die Molekeln bei dem Zusammen[illegible] deformiren und der Druck, den sie auf einander ausüben, [illegible]. Da Stoss und Gegenstoss einander gleich sind, mithin [illegible] der Coordinaten in Frage kommen, haben wir für das [illegible] einer Molekel in einem Moment

$$\Delta V_{im}' = -\frac{1}{4} p \gamma. \tag{9a}$$

p [illegible] Druck der beiden Molekeln gegen einander im betrachteten Moment, γ der Abstand ihrer Mittelpunkte. Beide Grössen variiren während der Stossdauer. Den Zusammenhang zwischen ihren Variationen hat H. Hertz in einer seiner bewunderungswürdigen Arbeiten dargethan[1]. Wir betrachten den ersten Theil des Zusammenstosses von der Berührung bis zur stärksten Zusammendrückung und nennen ζ die Annäherung der beiden Mittelpunkte der Molekeln vom Beginn des Zusammenstosses bis zum ins Auge gefassten Moment. Die Molekeln sehen wir als vollkommen elastische Körper an, ihre Deformationen sollen durchschnittlich selbst gegen ihre eigenen Dimensionen α nur gering sein. Wir haben zunächst $\gamma = 2\alpha - \zeta$. Nach H. Hertz ist sodann $p = k_2 \zeta^{3/2}$, woselbst k_2 eine Constante bedeutet, die von den Elasticitätsverhältnissen und der Form der Oberfläche der Molekeln abhängt, somit wird

$$\Delta V_{im}' = -\frac{1}{4}(2\alpha - \zeta) k_2 \zeta^{3/2}. \tag{9b}$$

Hiervon bilden wir den Werth während der Dauer des Stosses. Diese

[1] H. Hertz, Journ. für reine und angew. Mathem. 92, S. 156 ff. Zur Vergleichung diene die Bemerkung, dass die Grösse, die dort α heisst, hier mit ζ bezeichnet ist.

$$\zeta_m = \left(\frac{5}{4}\frac{\zeta_0'^2}{k_1 k_2}\right)^{2/5}.$$

Setzen wir dieses ein, so erhalten wir

$$10\,e) \qquad \overline{V'_{im}} = -\frac{\zeta_0'}{k_1}\left[\alpha - 0{,}4469\left(\frac{\zeta_0'^2}{k_1 k_2}\right)^{2/5}\right].$$

Endlich ist noch zu bemerken, dass, falls U' die relative Geschwindigkeit in Richtung des Zusammenstosses ist, wir auch noch haben: $\zeta_0' = -k_1 U' m$, woselbst m die Masse einer Molekel angiebt; somit wird

$$10\,f) \qquad \overline{V'_{im}} = -m U'\left[\alpha - 0{,}4469\left(\frac{m^2 U'^2 k_1}{k_2}\right)^{2/5}\right].$$

Nehmen wir die Molekeln als kugelförmig und gleich gross an, so ist

$$k_1 = \frac{2}{m}, \qquad k_2 = \frac{8}{3\mu}\sqrt{\frac{\alpha}{2}},$$

falls μ durch die Kirchhoff'schen Elasticitätsconstanten vermittelst der Gleichung $\mu = 2(1-\Theta)/K(1+2\Theta)$ bestimmt ist. Für diesen Fall ist also

$$10\,g) \qquad \overline{V'_{im}} = -m U'\left[\alpha - 0{,}4576\left(\frac{m U'^2 \mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\right].$$

Das Correctionsglied hängt hiernach ab von der Masse der Molekeln, ihrer relativen Geschwindigkeit in der Richtung des Stosses, ihrer Grösse und ihrer Elasticität. Für starre Körper ist $\mu = 0$, für elastische „annähernd $^{32}/_{3}$ des reciproken Werthes des Elasticitätsmoduls".

Das so berechnete $\overline{V'_{im}}$ ist das *Gesammt*virial während der Dauer der Berührung der beiden Molekeln, also die Summe aller Viriale während aller Momente dieser Berührung. Es ist von Interesse, auch das *mittlere* Virial während der Berührungsdauer kennen zu lernen. Es ist nach einer der früheren Formeln zunächst gleich

$$11\,a) \qquad \overline{V'_{im}} = -\frac{1}{4 k_1 T}\left(2\alpha\zeta_0' - \frac{5}{9}\zeta_0'^2 T\right).$$

Ersetzen wir hierin T durch seinen Werth, so geht dieser Ausdruck über in

$$11\,b) \qquad \overline{V'_{im}} = -\frac{\zeta_0'^2}{4 k_1 \zeta_m}\left(1{,}3591\,\alpha - \frac{5}{9}\zeta_m\right),$$

also zufolge des Betrages von ζ_m und ζ_0'

$$11\,c) \qquad \overline{V'_{im}} = -0{,}4710\,\frac{m\,U'^{6/5}}{\left(\frac{m}{k_2}\right)^{2/5}}\left(\alpha - 0{,}5897\left[U'\left(\frac{m}{k_2}\right)^{2/5}\right]\right).$$

Endlich will ich noch bemerken, dass das Maximum des Virials ist

$$12)\qquad (\overline{V'_{im}})_m = -\frac{k_2}{4}(2\alpha - \zeta_m)\zeta_m^{3/2}$$
$$= -\frac{k_2}{4}\left[2\alpha - \left(\frac{5}{2}\frac{m U'^2}{k_2}\right)^{2/5}\right]\left(\frac{5}{2}\frac{m U'^2}{k_2}\right)^{3/5}.$$

Sehen wir von dem Falle unendlicher Rigidität ab, in welchem überhaupt nur von einem Gesammtvirial gesprochen werden kann, so finden wir, dass das momentane Virial auch Null werden kann, wenn $2\alpha = \zeta$ ist. Allgemein kann das nicht stattfinden, die Molekeln müssten sich dann platt zusammendrücken und beisammen bleiben.

Das mittlere Virial aller zusammenstossenden Molekeln berechnen wir aus dem unter 10 g) angegebenen Ausdruck für das Gesammtvirial einer Molekel während der Stossdauer, indem wir dabei zur Bildung des Mittels eine Zeitdauer gewählt denken, welche ein beliebiges Vielfache der Stossdauer ist.

Wie man derartige Mittelwerthe auf Grund kinetischer Betrachtungen ermittelt, wird erst später erhellen, hier gebe ich nur das Resultat, welches in seinem ersten Theile mit dem von Lorentz ermittelten[1]) übereinstimmt. Es ist

$$13\,a)\qquad \overline{V'_i} = -\frac{8\pi m\alpha^3}{3v}N^2 u^2 - z m\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\frac{8\pi\alpha^2}{3v}N^2\,\overline{(u^2)}^{7/5}$$

oder auch

$$13\,b)\qquad \overline{V'_i} = -\frac{8\pi m\alpha^3}{3v}N^2\left[\overline{u^2} + z\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\frac{1}{\alpha}\,\overline{(u^2)^{7/5}}\right],$$

z ist eine Zahl, ungefähr gleich 2.

Wir haben die Berechnung so geführt, als ob die Molekeln selbst zusammenstossen. Wenn der Zusammenstoss nur in der Weise erfolgt, dass die Molekeln sich bis zu einem gewissen Abstande nähern, indem jede Molekel eine Wirkungssphäre hat, in die eine andere Molekel nicht einzudringen vermag, so bedeutet α den Radius dieser Wirkungssphäre, der späterhin mit σ bezeichnet werden wird.

Noch auf eines ist aufmerksam zu machen. Die Berechnung der Viriale $\overline{V''_i}$ und $\overline{V'_i}$ ist so geführt, als ob alle Molekeln rings von anderen Molekeln gleicher Art umgeben sind. Für die Molekeln an der Oberfläche findet das nicht statt. Denken wir uns aber den Körper von einer Hülle gleicher Substanz eingeschlossen, so können wir alle früheren Formeln beibehalten, falls wir noch ein Virial in Abzug bringen, herrührend von der Wirkung dieser Hülle auf den Körper. Dieses Virial ist also als äusseres zu behandeln. Da nun der Erfolg der Hülle darin besteht, dass sie die Molekeln der Oberfläche in ihrer Substanz durchschnittlich bis zur Hälfte ihrer Bewegungsgebiete eindringen lässt, sie selbst aber für das Virial nicht in Frage kommt, so haben wir in den Ausdrücken unter 8 a) und 8 b) für V''_i von den Grössen S_b bezw. S_f die Grössen $N_1\pi a^2$ bezw. $N_1\pi a'^2$ in Abzug zu

[1]) Wiedemann's Ann., Bd. 12, S. 127 ff.

bringen, woselbst N_1 die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Molekeln angiebt. Um sodann auch das Stossvirial V_i' zu corrigiren, beachten wir, dass, abgesehen von dem Correctionsgliede, dieses Virial ... der lebendigen Kraft der Molekularbewegung im Körper multiplicirt mit dem Verhältnisse des Volumens aller Molekeln zu dem Volumen des ganzen Körpers ist. Wir haben also in Abzug zu bringen ... v'', woselbst N'' die Anzahl der im Volumen v'' enthaltenen Molekeln angiebt und v'' das Volumen einer den Körper umgebenden Schicht von einer Dicke ist, welche dem Radius des Bewegungsgebietes einer Molekel gleichkommt. N'' v'' können wir $= N$ ... setzen, ferner ist $v'' = Sa$, somit $N'' = NSa/v$ und die Correctionsgrösse wird $(8\pi m a^3 N^2 u^2)(Sa\ 12\, v^2)$. Hiernach haben wir

$$(24\,a)\quad \overline{V_i} = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\pi[q(o) - q_s](S_i - N_1\pi a^2),$$

bezw.

$$(24\,b)\quad \overline{V_i} = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\pi\Big((a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss} - q_{ss'}\frac{a}{a'}\Big)(S_f - N_1\pi a'^2)$$

und

$$(25)\quad \overline{V_i} = -\frac{8\pi m a^3}{3v}N^2\overline{u^2}\left[1 + 2\left(\frac{m\mu}{\alpha}\right)^{2/3}\frac{1}{\alpha}\frac{\ }{u^2}\right]\left(1 - \frac{Sa}{4v}\right).$$

Nunmehr ist nur die Berechnung der inneren Viriale der einzelnen Molekeln noch übrig.

Diese Berechnung führen wir unter zwei Annahmen aus.

a. Die Atome in den Molekeln befinden sich *nicht* in Bewegung, und jede Molekel kann so aufgefasst werden, als ob sie aus continuirlich vertheilter Substanz von der gleichmässigen Dichte δ zusammengesetzt sei. In diesem Falle ist das innere Virial, $V_{im}^{(2)}$, einer Molekel in ganz der nämlichen Weise abzuleiten wie unter 1. das innere Virial eines ganzen aus continuirlich vertheilter Substanz bestehenden Körpers. Wir haben also zunächst

$$(26\,a)\quad V_{im}^{(2)} = \frac{3}{4}\delta^2\Big(4\pi v\,\psi(o)\tau - \pi\vartheta(o)\sigma - \iint d\sigma\iint d\sigma'\frac{\partial r}{\partial \nu}\frac{\partial r}{\partial \nu'}\frac{\vartheta(r)}{r^2} - \frac{1}{3}\iint d\sigma\iint d\sigma'\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\frac{\partial r}{\partial \nu'}\frac{\psi(r)}{r^2}\Big).$$

Darin bedeuten ψ und ϑ zwei Functionen, welche den früheren P und Q entsprechen, nämlich es ist

$$(27)\quad \begin{cases} \psi(r) = -\int \alpha\,\varphi(\alpha)\,d\alpha, \\ \vartheta(r) = -\int \ldots d\beta - \int d\beta \int \alpha\,\varphi(\alpha)\,d\alpha. \end{cases}$$

worin φ die Potentialfunction für die Wirkung der Massenelemente einer Molekel auf einander angiebt, und δ_1'', δ_2'' so gewählt sind, dass für sie die Integrale verschwinden. τ ist das Volumen, σ die Oberfläche der Molekel, ν, ν' sind nach aussen gezogene Normalen an den Flächenelementen $d\sigma$, $d\sigma'$ von σ, μ^2 ist $= \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2/2$. Nehmen wir noch an, dass die Wirkungen in einer Molekel dem Principe der Gleichheit zwischen Action und Reaction gehorchen, so können wir unter ξ, η, ζ die Coordinaten eines Punktes der Oberfläche σ verstehen, bezogen auf ein Coordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkte der Molekel enthalten ist. Die beiden Doppelflächenintegrale dürfen nicht fortgelassen werden, weil im Verhältnisse zu den Dimensionen einer Molekel die Wirkungsweite der Atomkräfte nicht unendlich klein ist. Doch kann das zweite Doppelflächenintegral deshalb vernachlässigt werden, weil wir die durchschnittliche Form der Molekel als kugelförmig ansehen dürfen, wodurch $\partial\mu/\partial\nu = 0$ wird. Es bleibt also nur das erste Doppelflächenintegral, dessen Werth aber leicht zu bestimmen ist. Setzen wir wieder

$$\frac{\partial r}{\partial \nu} = \cos\vartheta, \qquad \frac{\partial r}{\partial \nu'} = \cos\vartheta',$$

so ist ϑ der Winkel, den die Linie r, von $d\sigma'$ nach $d\sigma$ gezogen, mit der nach aussen zu $d\sigma$ gerichteten Normale einschliesst, und ebenso ϑ' der Winkel, den die Linie r, von $d\sigma$ nach $d\sigma'$ gezogen, mit der nach aussen gerichteten Normale zu $d\sigma'$ bildet. Nehmen wir die Gestalt der Molekeln als durchschnittlich kugelförmig an, und bezeichnen mit φ den Winkel, den die beiden Radien α der Kugel nach $d\sigma$ und $d\sigma'$ im Kugelpunkte einschliessen, so ist

$$\cos\vartheta = \sin\frac{\varphi}{2} = \cos\vartheta', \qquad r^2 = 4\alpha^2 \sin^2\frac{\varphi}{2},$$

also wird

$$\iint_\sigma d\sigma \iint_\sigma d\sigma' \frac{\partial r}{\partial \nu}\frac{\partial r}{\partial \nu'}\frac{\vartheta(r)}{r^2} = \frac{1}{4\alpha^2}\iint_\sigma d\sigma' \iint_\sigma d\sigma\, \vartheta(r)$$
$$= \pi\sigma\vartheta_\sigma,$$

woselbst ϑ_σ den Mittelwerth von ϑ auf der Oberfläche der Molekel, genommen von irgend einem Punkte dieser Oberfläche, also

8') $$\vartheta_\sigma = \frac{1}{4\pi\alpha^2}\iint_\sigma d\sigma\,\vartheta(r)$$

bedeutet. Hiernach wird

16 b) $$V_{im}^{(2)} = \frac{3}{4}\,\delta^2(4\pi\psi(o)\tau - \pi\sigma[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma]).$$

Indem wir alle Molekeln als durchschnittlich gleichgestaltet annehmen und unter Θ und Σ Volumen und Oberfläche aller Molekeln

zusammengenommen verstehen, wird das mittlere innere Virial des Körpers, herrührend von den Wirkungen der einzelnen Molekeln auf sich selbst,

$$17)\qquad \overline{V}^{(2)}_i = 3\pi\delta^2\psi(o)\Theta - \frac{3}{4}\pi\delta^2[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma]\Sigma.$$

Selbstverständlich haben wir für das in gleicher Weise bestimmte innere Potential der Molekeln bis auf eine Constante

$$18)\qquad \overline{P}^{(2)}_i = 2\pi\delta^2\psi(o)\Theta - \frac{1}{2}\pi\delta^2[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma]\Sigma,$$

somit bis auf eine Constante

$$19)\qquad \overline{V}^{(2)}_i = \frac{3}{2}\overline{P}^{(2)}_i.$$

b) Die Atome einer Molekel seien in Bewegung begriffen. Wir setzen von dieser Bewegung voraus, dass sie entweder ganz ungeordnet geschieht oder zwar periodisch vor sich geht, aber jedenfalls wie die der Molekeln stationär ist. Von Kräften, die zwischen verschiedenen Atomen in verschiedener Weise wirken, sehen wir ab, vielmehr berücksichtigen wir nur Kräfte der angenommenen Art. Unter diesen Umständen können wir $V^{(2)}_{im}$ ganz in derselben Weise berechnen wie $V^{(1)}_{im}$. Zerlegen wir also $V^{(2)}_{im}$ in zwei Theile v''_{im} und v'_{im}, so haben wir für v''_{im} und v'_{im} die nämlichen Ausdrücke wie für V''_{im} und V'_{im}, nur mit entsprechender Umdeutung der Buchstaben. Indessen bekommen wir in dieser Weise noch nicht den vollen Betrag für das innere Virial einer Molekel, vielmehr müssen wir noch einen Theil v_{im} hinzufügen, welcher sich auf die einzelnen Atome selbst bezieht. Dieser Theil ist nach den Ermittelungen unter a) abzuleiten.

Wir können hiernach ohne Weiteres niederschreiben:

20) [illegible] $= \frac{1}{2}\sum$ [illegible] $- \pi\,\sigma$ [illegible] $- \vartheta_{k\sigma}$ [illegible]

Die Summe $\sum$ [illegible] auf alle Atome in der Molekel. τ_k, σ_k sind Volumen und [illegible] eines Atoms [illegible] sind Functionen der nämlichen [illegible] wir

21) [illegible] $= \frac{1}{2}$ [illegible] Σ [illegible]

im Falle die [illegible]

22) $\overline{v}_{im} = \frac{1}{2}$ [illegible] $\frac{3}{5}\Sigma$ [illegible]

im Falle die [illegible] Die Buchstaben τ, σ, ϑ, ψ, ψ', Σ, Σ [illegible] Bedeutung für die Atome wie die [illegible] für die Molekeln.

Endlich ist

23) $$\overline{v'_{im}} = -\frac{8\pi m' \beta^3}{3\tau} n^2 \overline{u'^2}\left[1 + z\left(\frac{m' \mu'}{\sqrt{\beta}}\right)^{2/3} \frac{1}{\beta} \overline{u'^2}^{2/3}\right].$$

$\overline{u'^2}$ ist das mittlere Quadrat der Atombewegung, n die Anzahl der Atome in der Molekel. Wo die Atomkräfte nichts anderes bieten, als was sich auch in den Molekularkräften äussert, wird man für die Anwendung die Theile $v_{im}^{(o)}$ und v''_{im} zusammenfassen und durch den unter a) angegebenen Ausdruck für $V_{im}^{(2)}$ ersetzen. Was das Virial der Stosskräfte anbetrifft, so giebt dieses für alle Molekeln zusammengenommen, abgesehen vom Correctionsgliede

$$\overline{v'_i} = -\frac{8\pi m' \beta^3 n^2}{3 N\tau} N^2 \overline{u'^2}.$$

Dürfen wir, wie das übrigens meist geschieht, das mittlere Quadrat der Atombewegung dem mittleren Quadrat der Molekularbewegung proportional setzen, so haben wir

24) $$\frac{v'_i}{V'_i} = k \frac{v}{N\tau} \frac{m'}{m} \frac{\beta^2}{\alpha^3} n = k \frac{v}{N\tau} \frac{\beta^3}{\alpha^3}.$$

Darin ist k eine endliche Zahl; β/α kann eine sehr kleine Zahl geben, aber dafür ist wieder unter Umständen $v/N\tau$ eine sehr grosse Zahl. Das Stossvirial der Atome kann also gegen dasjenige der Molekeln sehr wohl in Betracht kommen, es kann sogar dieses übertreffen, weil die Atome durch die Zahl der Zusammenstösse mehr als ersetzen mögen, was ihnen an Masse abgeht. Hiernach dürften wir das Virial der Zusammenstösse der Atome, falls solche überhaupt stattfinden, nicht vernachlässigen, wenn wir die Berechnung auf die Atombewegungen stützen könnten.

Damit sind die Rechnungen für das innere Virial erledigt. Es ist auch leicht zu zeigen, dass, wenn wir von der Conception getrennter Molekeln zu der continuirlich vertheilter Substanz zurückgehen, unsere letztentwickelten Formeln in die Formeln unter 1) sich transformiren. Es ist dann nämlich $\tau = W$, $\varrho' = \varrho = \delta$, $q(o) = \vartheta(o)$, $q_s = \vartheta_\sigma$, $\Sigma = S_1$, und die beiden Gleichungen 17) und 14a) ergeben:

$$\overline{V_i} = 3\pi \varrho^2 \psi(o) \Theta - \frac{3}{4} \pi \varrho^2 (N_1 \pi a^2)[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma].$$

Darin ist $\vartheta_\sigma = 0$, $N_1 \pi a^2 = S =$ der Oberfläche des Körpers, und da dann $\psi(o) = P(o)$, $\vartheta(o) = Q(o)$ und $\Theta = v$ ist, geht $\overline{V}$ über in den unter 1e) gegebenen Werth. Ein Virial für die Stosskräfte besteht in diesem Falle ohnedies nicht. Je kleiner die Molekeln im Verhältnisse zu dem von ihnen unausgefüllt gelassenen Raume ihres Bewegungsgebietes sind, desto bedeutender kann die Differenz zwischen $\overline{V}_i^{(1)}$ und $V_i^{(2)}$ hervortreten, während es sonst, bis auf das von der Oberfläche abhängige Glied, ganz verschwindet.

Was das äussere Virial anbetrifft, so betrachten wir von ihm nur zwei Theile. Erstens wirke auf die Oberfläche des Körpers ein gleichmässiger normaler Druck, dessen Stärke bezogen auf Flächeneinheit p sei und der als positiv gerechnet werden soll, wenn er zur Oberfläche hin gerichtet ist.

Sind die Cosinus seiner Richtung $cos(p, x)$, $cos(p, y)$, $cos(p, z)$, so betragen die Componenten für ein Flächenelement dS

$$p\,cos(p, x)\,dS, \quad p\,cos(p, y)\,dS, \quad p\,cos(p, z)\,dS,$$

und die Componenten des Gesammtdruckes, von welchem der Körper beeinflusst wird, sind hiernach

$$\iint_S p\,cos(p, x)\,dS, \quad \iint_S p\,cos(p, y)\,dS, \quad \iint_S p\,cos(p, z)\,dS,$$

p sollte aber die Richtung der nach innen gehenden Normale haben; bezeichnen wir die nach aussen gerichtete Normale mit n, so sind hiernach diese Componenten

$$9') \quad A = -\iint_S p\,cos(n, x)\,dS, \quad B = -\iint_S p\,cos(n, y)\,dS, \quad C = -\iint_S p\,cos(n, z)\,dS.$$

Ist aber V irgend eine stetige Function, so hat man nach einem bekannten analytischen Satze, der einen Specialfall des **Green**'schen Satzes bildet,

$$\varepsilon) \quad \left\{ \begin{aligned} \iiint_v \frac{\partial V}{\partial x}\,dv &= \iint_S V\,cos(n, x)\,dS, \\ \iiint_v \frac{\partial V}{\partial y}\,dv &= \iint_S V\,cos(n, y)\,dS, \\ \iiint_v \frac{\partial V}{\partial z}\,dv &= \iint_S V\,cos(n, z)\,dS. \end{aligned} \right.$$

Hiernach wird

$$10') \quad A = -\iiint_v \frac{\partial p}{\partial x}\,dv, \quad B = -\iiint_v \frac{\partial p}{\partial y}\,dv, \quad C = -\iiint_v \frac{\partial p}{\partial z}\,dv.$$

Daraus ergiebt sich:

Die Wirkung eines die Oberfläche eines Körpers normal angreifenden Druckes p kann auch durch die Wirkung von Kräften dargestellt werden, welche die ganze Masse beeinflussen und jede Volumeneinheit mit den Kraftcomponenten

$$-\frac{\partial p}{\partial x}, \quad -\frac{\partial p}{\partial y}, \quad -\frac{\partial p}{\partial z}$$

angreifen.

Beachtet man ferner, dass diese Kraftcomponenten Differentialquotienten einer und derselben Grösse p nach den drei Coordinatenaxen sind und dass man in diesem Falle von der betreffenden Kraft selbst sagt, sie hätte ein Potential, welches eben diese Grösse ist, deren Differentialquotienten die Componenten geben, so kann man den vorstehenden Satz auch so aussprechen:

Die Wirkung eines die Oberfläche eines Körpers normal angreifenden Druckes kann durch die Wirkung einer alle Theile des Körpers selbst angreifenden Kraft dargestellt werden, welche ein Potential hat, das eben durch den Druck dargestellt wird.

Es ist bekannt, welche wichtigen Ergebnisse Maxwell auf einem anderen Gebiete, in der Elektricitätslehre, von derartigen Substitutionen von Flächenkräften durch Raumkräfte und umgekehrt gezogen hat. Hier ergiebt sich aus den vorstehenden Betrachtungen nunmehr für das Virial der Druckkraft

$$\overline{V'_e} = \frac{1}{2}\iiint\limits_v \left(x\frac{\partial p}{\partial x} + y\frac{\partial p}{\partial y} + z\frac{\partial p}{\partial z}\right)dv,$$

also nach partieller Integration

$$\overline{V'_e} = \frac{1}{2}\iint\limits_S p\,(x\,dy\,dz + y\,dz\,dx + z\,dx\,dy) - \frac{3}{2}\iiint\limits_v p\,dv.$$

Das Flächenintegral ist aber, wenn p überall denselben Werth hat, zunächst gleich

$$\frac{1}{2}\,p\iint\limits_S [x\cos(n,x) + y\cos(n,y) + z\cos(n,z)]\,dS,$$

also zufolge der vorstehend citirten analytischen Sätze unter 2)

$$= \frac{3}{2}\,p\left[\iiint\limits_v dv\right] = \frac{3}{2}\,pv.$$

Das Raumintegral $\iiint p\,dv$ aber ist gleich Null, weil im Inneren des Körpers nirgend einseitiger Druck herrscht, wenn es sich um ein Gas oder eine Flüssigkeit handelt, somit bleibt

$$\overline{V'_e} = \frac{3}{2}\,p\,v,$$

wie Clausius zuerst gefunden hat. Bezeichnen wir mit $\overline{U'_e}$ die entsprechende potentielle Energie, so ist

25) $$\overline{V'_e} = \frac{3}{2}\,p\,v = \frac{3}{2}\,\overline{U'_e}.$$

Zweitens kann ein äusseres Virial auch durch die Einwirkung äusserer Umhüllungen auf den Körper entstehen. Gehen wir von der

Annahme continuirlich vertheilter Substanz aus, so ist dieses Virial, wie nach den Entwickelungen unter 1) ohne weiteres zu ersehen:

$$26)\qquad V_e''' = \frac{3}{4}\,\varrho\,P\,\pi\,S'\,Q'(o) = \frac{3}{2}\,U_e''',$$

worin P die Dichte der Umhüllungssubstanz bedeutet, S' die Berührungsfläche zwischen dem Körper und dieser Substanz ist, und $Q'(o)$ eine genau so wie $Q(o)$ gebildete Grösse ist, nämlich:

$$10')\qquad Q'(o) = +\int_0^{\delta_2'''} d\beta \int_\beta^{\delta_1'''} \alpha^2 F'(\alpha)\,d\alpha.$$

F' ist das Potential für die Wirkung zwischen Umhüllung und Körper, δ_2''', δ_1''' sind Grössen, für welche das Integral $Q(o)$ verschwindet.

Wenn der Körper und die umhüllende Substanz aus getrennten Molekeln bestehen, ist, falls die Molekeln zusammenstossen:

$$27)\qquad V_e''' = +\frac{3}{4}\,\frac{\tau}{W_1}\,\delta\,P\,\pi\,[q'(o) - q'_s]\,N'\,\pi\,a_1^2,$$

woselbst W_1 das der Molekel in der umhüllenden Substanz freistehende Bewegungsgebiet bedeutet und a_1 der mittlere Radius dieses Gebietes ist. $q'(o)$ und q'_s sind Functionen der gleichen Art wie $q(o)$ und q_s, nur bezieht sich die in diesen enthaltene Potentialfunction auf die Wirkung zwischen den Molekeln der Umhüllung und des Körpers. Für continuirliche Körper ist $\tau = W_1$, $q'_s = 0$, $q'(o) = Q'(o)$ und $N'\pi a_1^2 = S' =$ der Berührungsfläche zwischen Körper und Umhüllung. Dazu kommt noch das Stossvirial, welches annähernd gleich:

$$28)\qquad V'_e = -\frac{8\pi m a^3}{3v}\,N^2 u^2\,\frac{S' a_1}{4v}\left[1 + z\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{1}{\alpha}\,(u^2)^{-\frac{2}{3}}\right]$$

ist. Stossen die Molekeln des Körpers mit denen der Umhüllung nicht zusammen, so haben wir $V'_e = 0$ und

$$29)\qquad \left\{\begin{aligned} V_e''' = {} & +\frac{3}{4}\,\pi\,\delta\,P\,\frac{\tau}{W_1}\,[(a'_1 - a_1)^2(a'_1 + a_1)^2\,q'_{s_1 s'_1} \\ & - q'_{s_1 s'_1}]\,\frac{a_1}{a'_1}\,N'\,\pi\,a_1'^2. \end{aligned}\right.$$

leitung dieser Gleichungen ergiebt sich unmittelbar aus den ten vor Aufstellung der Gleichungen 14) und 15).

nicht überall hervorgehoben, aber es versteht sich ganz dass abgesehen von den Stosskräften, wir stets haben lches der Viriale V und der entsprechenden Energieen U mögen, nur dass bei den inneren Energieen noch eine ommt.

Wir stellen nunmehr die Ergebnisse der vorstehenden Rechnungen übersichtlich zusammen, indem wir sie nach den verschiedenen Hypothesen ordnen. Voraus schicken wir die Erklärung aller benutzten Bezeichnungen.

v, τ, τ', $\bar{\tau}$, $\bar{\tau}'$ Volumen des Körpers, einer Molekel, eines Atomes, einer Wirkungssphäre von einer Molekel, von einem Atom;

W, W_1 Bewegungsgebiet einer Molekel im Körper, in der Umhüllung;

W', W'_1 freies Gebiet um eine Molekel im Körper, in der Umhüllung;

a, a_1, a', a'_1; s, s_1, s', s'_1 Radien und Oberflächen zu W, W_1, W', W'_1;

S, σ Oberfläche des Körpers, einer Molekel;

S' Berührungsfläche zwischen Körper und Umhüllung;

Σ, Σ' Gesammtoberfläche aller Molekeln bezw. aller Atome;

S_b Gesammtoberfläche aller Bewegungsgebiete;

S_f Gesammtoberfläche aller freien Gebiete;

m, α, μ Masse, Radius, Coëfficient für Elasticität einer Molekel;

m', β, μ' Masse, Radius, Coëfficient für Elasticität eines Atoms;

ϱ, P, δ Dichte des Körpers, der Umhüllung, einer Molekel des Körpers;

N, N_1, N' Anzahl der Molekeln im Volumen v, der Oberfläche S, der Oberfläche S';

n Anzahl der Atome in der Molekel;

$\overline{u^2}$ mittleres Quadrat der Molekulargeschwindigkeit;

$\overline{u'^2}$ mittleres Quadrat der Atomgeschwindigkeit;

F, F' Potentialfunctionen der Kräfte zwischen Elementen des continuirlichen Körpers, des Körpers und der Umhüllung;

f, φ Potentialfunctionen der Kräfte zwischen Elementen zweier Molekeln, einer Molekel.

$$P(r) = -\int_r^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha)\, d\alpha, \quad Q(r) = -\int_r^{\delta_2} P(\alpha)\, d\alpha,$$

$$Q'(r) = +\int_r^{\delta_2'''} d\beta \int_\beta^{\delta_1'''} \alpha^2 F'(\alpha)\, d\alpha,$$

$$p(r) = -\int_r^{\delta_1'} \alpha^2 f(\alpha)\, d\alpha, \quad q(r) = -\int_r^{\delta_2'} p(\alpha)\, d\alpha,$$

$$\psi(r) = -\int_r^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha)\, d\alpha, \quad \vartheta(r) = -\int_r^{\delta_2''} \psi(\alpha)\, d\alpha,$$

$$q_s = \frac{1}{4\pi a^2}\iint_s q(r)\,ds. \quad \vartheta_o = \frac{1}{4\pi\alpha^2}\iint_o \vartheta(r)\,d\sigma$$

(r von einem Punkte von s bezw. σ gerechnet).

$$q_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2}\iint_s q(r)\,ds. \quad y_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2}\iint \frac{q(r)}{r^4}\,ds$$

(r von einem Punkte von s' gerechnet).

Die letzten vier Functionen können auch durch einfache Integrale entsprechend den voraufgehenden dargestellt werden, nämlich durch

$$q_s = \frac{1}{2a^2}\int_0^{2a} r\,q(r)\,dr, \qquad \vartheta_o = \frac{1}{2\alpha^2}\int_0^{2\alpha} r\,\vartheta(r)\,dr;$$

$$q_{ss'} = \frac{1}{2aa'}\int_{a'-a}^{a'+a} r\,q(r)\,dr, \qquad y_{ss'} = \frac{1}{2aa'}\int_{a'-a}^{a'+a} \frac{q(r)}{r^3}\,dr$$

oder

$$q_s = 2\int_0^1 r\,q(2ar)\,dr, \qquad \vartheta_o = 2\int_0^1 r\,q(2\alpha r)\,dr;$$

$$q_{ss'} = \frac{(a+a')^2}{4aa'}\cdot q'_{ss'}, \qquad y_{ss'} = \frac{1}{(a+a')^2\,4aa'}\,y'_{ss'},$$

woselbst

$$q'_{ss'} = 2\int_{\frac{a'-a}{a'+a}}^{1} r\,q(\overline{a+a'}\,r)\,dr. \qquad y'_{ss'} = 2\int_{\frac{a'-a}{a'+a}}^{1} \frac{q(\overline{a+a'}\,r)}{r^3}\,dr$$

ist.

$\overline{V}$, $\overline{U}$, $\overline{T}$ sind das mittlere Virial, die mittlere **potentielle** Energie, die mittlere kinetische Energie des Körpers.

z ist eine Zahl in der Nähe von 2.

Ferner machen wir die Hypothese, dass die **mittlere** lebendige Kraft der Gesammtbewegung, sowie die der **Bewegung der Molekeln** bezw. der Atome innerhalb des Körpers der absoluten **Temperatur**, die wir ϑ nennen, proportional sei, also

$$\vartheta = \frac{1}{R_1}\,\overline{T}, \quad = \frac{1}{2R'}\,m\,\overline{u^2}, \quad = \frac{1}{2R''}\,n\,m'\,\overline{u'^2}.$$

Um die Gleichungen bequemer darstellen zu **können, führen wir** noch folgende Abkürzungen ein:

$$K = 2\pi\varrho^2 P(o), \quad H = \pi\varrho^2 Q(o), \quad H' = \pi\varrho P\,Q'(o);$$
$$k = 2\pi\delta^2\psi(o), \quad h = \pi\delta^2[\vartheta(o) - \vartheta_o].$$

k', h' sollen für die Atome dieselbe Bedeutung **haben wie** k, h für **die Molekeln, nur dass es** sich um andere Functionen ψ **und** ϑ **handelt:**

$$h_1 = \pi\delta\varrho\frac{\tau}{W}[q(o) - q_s]$$
$$= \pi\varrho^2[q(o) - q_s];$$
$$h'_1 = \pi\delta \mathrm{P}\frac{\tau}{W_1}[q'(o) - q'_{s_1}]$$
$$= \pi\varrho \mathrm{P}\frac{W}{W_1}[q'(o) - q'_{s_1}];$$
$$h_2 = \pi\delta\varrho\frac{\tau}{W}[(a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss'} - q_{ss'}]\frac{a}{a'}$$
$$= \pi\varrho^2\frac{W'}{W}\left[\left(\frac{a'-a}{2a'}\right)^2 y'_{ss'} - \left(\frac{a'+a}{2a'}\right)^2 q'_{ss'}\right];$$
$$h'_2 = \pi\delta \mathrm{P}\frac{\tau}{W_1}[(a'_1 - a_1)^2(a'_1 + a_1)^2 y_{s_1 s_1'} - q_{s_1 s_1'}]\frac{a_1}{a'_1}$$
$$= \pi\varrho \mathrm{P}\frac{W'}{W_1}\left[\left(\frac{a'_1 - a_1}{2a'_1}\right)^2 y'_{s_1 s_1'} - \left(\frac{a'_1 + a_1}{2a'_1}\right)^2 q'_{s_1 s_1'}\right];$$
$$\frac{4}{3}R' = b', \qquad \frac{4}{3}R'' = b'';$$
$$\frac{2}{3}\frac{z}{\alpha}\left(\frac{2\mu R'}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5} = c', \qquad \frac{2}{3}\frac{z}{\beta}\left(\frac{2\mu' R''}{\sqrt{\beta}}\right)^{2/5} = c'';$$
$$N\bar{\tau} = \bar{\Theta}, \qquad Nn\bar{\tau}' = \bar{\Theta}';$$
$$N\tau = \Theta, \qquad Nn\tau' = \Theta';$$
$$4N\pi a^2 = S_b, \qquad 4N\pi a'^2 = S_f;$$
$$N_1\pi a^2 = (S_b), \quad N_1\pi a'^2 = (S_f),$$
$$N'\pi a_1^2 = [S_b], \quad N'\pi a'^2_1 = [S_f].$$

Nun lassen wir die einzelnen Formeln folgen.

A) Zusammenstösse zwischen den Molekeln und Atomen finden nicht statt, bezw. die dabei entstehenden Kräfte sind keine anderen, als die auch aus der Entfernung wirken, wenn sie auch im Zusammenstosse besonders intensiv auftreten (anscheinend Ansicht von **Maxwell**).

1) Die Körper werden als aus continuirlicher Substanz bestehend angesehen:

I) $$R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right).$$

2) Die Körper bestehen aus getrennten Molekeln und getrennten Atomen:

II) $$R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_2[S_f - (S_f)] + \frac{1}{2}h'_2[S_f]\right).$$

B) Es finden Zusammenstösse zwischen den Molekeln und zwischen den Atomen statt, wobei Druckkräfte entstehen, welche von den Fernkräften verschieden sind. Die neu hinzuzufügenden Glieder sind:

a) $$A = -\frac{b'\vartheta\overline{\Theta}}{v}\left(1 + c'\vartheta^{2/5}\right)\left(1 + \frac{(S' - S)a}{4v}\right),$$

wenn nur die Molekeln Stösse erleiden;

b) $$B = -\frac{b'\vartheta\Theta}{v}\left(1 + c'\vartheta^{2/5}\right)\left(1 + \frac{(S' - S)a}{4v}\right) - \frac{b''\vartheta\overline{\Theta}'}{\Theta}\left(1 + c''\vartheta^{2/5}\right),$$

wenn auch die Atome gegen einander stossen;

c) $$C = -\frac{b''\vartheta\Theta'}{\Theta}\left(1 + c''\vartheta^{2/5}\right),$$

wenn nur die Atome Stösse erleiden.

Wir haben dann

1) Wenn die Körper so behandelt werden, als ob sie aus continuirlicher Substanz bestehen:

$$\text{III)}\left\{\begin{aligned} &\text{a)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) + A,\\ &\text{b)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) + B,\\ &\text{c)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) + C.\end{aligned}\right.$$

2) Wenn die Körper als aus einzelnen Molekeln und Atomen bestehend angesehen werden:

$$\text{IV)}\left\{\begin{aligned} &\text{a)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h'_1[S_b]\right) + A,\\ &\text{b)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h'_1[S_b]\right) + B.\\ &\text{c)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h'_1[S_b]\right) + C.\end{aligned}\right.$$

v bedeutet hier das Volumen eines Körpers, der die Masseneinheit an Substanzmenge hat, das specifische Volumen; das Reciproke von v ist die Dichte ϱ des Körpers im gewöhnlichen Sinne genommen. Dem entsprechend sind alle Grössen in den Formeln gewählt.

Die Gleichungen stehen zur Auswahl, nach Art der Körper wird bald die eine, bald die andere die geeignetere sein. Von vornherein lässt sich kaum etwas hierüber sagen, die Erfahrung muss darthun, welche den Vorzug verdient. Auch ist es klar, dass manche Glieder in ihnen fortgelassen werden können. Meine Absicht war, aus an-

erkannten Hypothesen alles möglichst vollständig zu entwickeln. Vielleicht ist mir noch das eine oder das andere entgangen, was an der Hand der hier dargelegten Rechnungsarten sich später wird nachtragen lassen.

Noch bemerke ich, dass man statt der Glieder $k\Theta - \frac{1}{2} h \sum$ auch die aus den Gleichungen 20) bis 22) für Atome berechneten setzen kann.

Die Gleichungen für die potentielle Energie sind den Zustandsgleichungen analog und wir haben allgemein

$$\text{V}_1) \quad \ddot{U} - U_i^{(o)} = \frac{2}{3}(R_1 \vartheta - F),$$

woselbst F eine der Grössen A, B, C ist. Nennen wir die mittlere innere potentielle Energie U_i und beachten, dass $\overline{\overline{U}}$ auch die äussere potentielle Energie pv enthält, so haben wir

$$\text{V}_2) \quad U_i + pv = U_i^{(o)} + \frac{2}{3}(R_1 \vartheta - F).$$

Die ganze innere Energie, die wir mit U bezeichnen, besteht nun aus der inneren potentiellen und kinetischen Energie. Beide wiederum sind Summen der betreffenden Energieen der Molekeln und Energieen der Atome. Nun lehrt die Erfahrung, dass, wiewohl bei allen Zusammenstössen der Molekeln auch die Atome beeinflusst werden müssen, doch die mittlere Energie der Molekularbewegung nicht fühlbar alterirt wird. Clausius hat hieraus geschlossen, dass die kinetische Energie der Atombewegung sich mit der der Molekularbewegung ins Gleichgewicht setzt und hiernach beide Energieen der absoluten Temperatur proportional angenommen. Wenn wir ferner annehmen, dass die potentielle Energie der Atome, auch soweit sie in der der Molekeln nicht schon enthalten ist, sich in derselben Weise ausdrücken lässt wie die dieser Molekeln, hätten wir also, um eine Gleichung für die ganze innere Energie zu erlangen, in der letzten Formel rechts noch hinzuzufügen $\frac{3}{3} R_1 \vartheta + \frac{5}{3} R'_1 \vartheta$, woselbst das zweite Glied sich auf die Energie der Atome bezieht. Setzen wir sodann $5R_1 + 5R'_1 = 5R^*$, wo R^* eine neue Constante ist, so wird

$$\text{VI}) \quad U = U_0 - pv + \frac{5}{3} R^* \vartheta - \frac{2}{3} F.$$

R^* ist zwar als eine Constante bezeichnet, doch ist es fast zweifellos, dass diese Grösse im Allgemeinen nicht wirklich constant ist, denn aus gewissen Erfahrungen, die wir noch kennen lernen werden, müssen wir schliessen, dass das Verhältniss der Atomenergie zur Molekularenergie immer nur bei begrenzten Zustandsänderungen sich constant erhält.

Die Discussion der einzelnen Ergebnisse kann erst in Angriff genommen werden, nachdem die Bedeutung der Gleichungen durch Einführung von Zahlenwerthen klargestellt ist, was später geschehen soll.

Viertes Capitel.

Gleichungen und Darstellungen der Thermodynamik.

16. Homogene Körper. Die specifischen, latenten, Dehnungs- und Spannungs-Wärmen.

Ein überall gleichbeschaffener Körper mache einen Vorgang durch, bei welchem einem, mit ihm bis auf einen unendlich geringen Unterschied gleich temperirten Wärmereservoir die Wärmemenge dQ entzogen wird. Die Aenderung der inneren Energie des Körpers sei dU, die von ihm gegen irgend welche äussere Kräfte geleistete Arbeit dW. Das Wärmereservoir erleide weiter keine Aenderung. Nach dem Principe der Erhaltung der Energie muss die ganze Energieänderung für den Körper und das Wärmereservoir, einschliesslich der äusseren Arbeit, Null sein, also, da die Energieänderung für das Wärmereservoir nur in der Abgabe der Wärme dQ bestehen sollte, muss sein

$$-J dQ + dU + dW = 0.$$

Nach dem Carnot-Clausius'schen Entropie-Princip muss ferner, so lange der Vorgang noch nicht abgeschlossen ist, $dS + dS' \geqq 0$ sein, falls dS die Entropieänderung der Körpers, dS' die des Wärmereservoirs ist. Ist der Vorgang abgeschlossen und der Körper im Gleichgewicht, so haben wir für jede weitere (alsdann erzwungene) Veränderung $dS + dS' \leqq 0$, und wenn der Vorgang umkehrbar ist, wird [illegible] $+ dS' = 0$. Das letztere nehmen wir an. Bezeichnet nun ϑ [illegible]lute thermodynamisch definirte Temperatur des Körpers, so ist [illegible] Temperatur des Wärmereservoirs, und da die Entropie[illegible]es Reservoirs nur dadurch bewirkt ist, dass die Wärme [illegible] ist, haben wir

$$dS' = -\frac{dQ}{\vartheta}, \text{ somit [1]}$$

$$dS = \frac{dQ}{\vartheta}.$$

[1] [illegible]htungsweise entspricht der von Planck in seinem ge[illegible]men.

Nunmehr wird also

$$A_1)\begin{cases} 1)\ J\,d\,Q = d\,U + d\,W, \\ 2)\ \dfrac{d\,Q}{\vartheta} = d\,S. \end{cases}$$

Das sind die thermodynamischen Grundgleichungen für reversible Vorgänge in einem homogenen Körper, den wir nunmehr isolirt denken können, da alle Grössen auf diesen Körper Bezug haben. Selbstverständlich muss ϑ im ganzen Körper überall denselben Werth haben, sonst könnte kein Gleichgewicht bestehen.

Wir beziehen alle Grössen auf Masseneinheit; ist die Masse des Körpers M, so sind die Grössen nur mit M zu multipliciren.

Die Aenderung $d\,U$ der inneren Energie kann in Aenderungen von Bewegungsenergie der Theilchen des Systems, und in solchen der Energie der Wirkungen zwischen den Theilchen bestehen, die Arbeitsleistung $d\,W$ in Arbeiten gegen irgend welche äusseren Hindernisse (äussere Kräfte, Druck u. s. f.).

Da wir dem Körper beliebig Wärme zuführen oder entziehen können, und da wir auch den Körper beliebig Arbeit leisten lassen können, so sind $d\,Q$ und $d\,W$ keine Differentiale im Sinne der Analysis, weshalb auch manche Schriftsteller, so insbesondere auch Planck, Scheu tragen, für sie die üblichen Differentialzeichen anzuwenden. Dagegen sind $d\,U$ und $d\,S$ wohl solche Differentiale, namentlich letztere Grösse, nach dem Carnot-Clausius'schen Satze. Sind daher $q_1, q_2, q_3, \ldots, q_n$ irgend welche von einander unabhängige Variabele, durch deren Aenderungen die Aenderungen von U und S bedingt werden, so haben wir:

$$B)\begin{cases} 3)\ d\,Q \text{ und } d\,W \text{ keine Differentiale,} \\ 4)\ d\,U = \sum \dfrac{\partial U}{\partial q}\,d\,q, \\ 5)\ d\,S = \sum \dfrac{\partial S}{\partial q}\,d\,q, \end{cases}$$

und es wird:

$$A_2)\begin{cases} 6)\ J\,d\,Q = \sum \dfrac{\partial U}{\partial q}\,d\,q + d\,W, \\ 7)\ \ d\,Q = \vartheta \sum \dfrac{\partial S}{\partial q}\,d\,q. \end{cases}$$

Wir betrachten zunächst den einfachen Fall, dass der Zustand des Körpers in jedem Moment durch den senkrecht zu seiner Oberfläche überall mit gleicher Stärke wirkenden Druck p, durch die Temperatur ϑ und das Volumen v beschrieben werden kann, zwischen welchen Grössen eine Beziehung, die Zustandsgleichung, stattfinden soll, so dass immer je eine dieser Grössen durch die beiden anderen ausgedrückt werden kann.

Die q sind dann zwei der Grössen p, v, ϑ, entweder p, v oder p, ϑ oder v, ϑ.

Es bestehe die vom Körper geleistete äussere Arbeit darin, dass er sich gegen den Druck p ausdehnt. p ist wie früher auf eine Flächeneinheit bezogen, der Druck auf ein Flächenelement $d\sigma$ ist also $p\,d\sigma$. Da der Druck normal zu $d\sigma$ wirken soll, so bewegt sich $d\sigma$ bei der Ausdehnung des Körpers gegen die Richtung dieses Druckes. Ist dn der Weg, auf dem sich das Element $d\sigma$ bewegt, so ist die vom Körper geleistete Arbeit nach den Principien der Mechanik (Kraft mal Weg in Richtung der Kraft) $p\,d\sigma\,dn$. Aber $d\sigma\,dn$ ist das Volumen $d'v$ des kleinen Cylinders, den $d\sigma$ beschreibt, also wird die Arbeit gleich $p\,d'v$, und für die ganze Arbeit des Körpers erhalten wir $p\,\Sigma\,d'v$, genommen rings um den ganzen Körper herum. Streng genommen werden nun die Cylinder $d'v$ nur an ihrer Basis sich an einander schliessen, wo sie von der Oberfläche σ ausgehen; wo sie enden, werden sie dagegen aus einander gehen, wenn die $d\sigma$ sich nicht während ihrer Bewegung dehnen. Ein Theil der Arbeit geht also zuverlässig auf Dehnung der Flächenelemente, da sonst der Körper bei der Ausdehnung an der Oberfläche rissig würde. Dieser Theil ist aber sehr klein gegen die übrige Arbeit. Betrachten wir die Elemente $d\sigma$ auch nach der Dehnung als zusammenhängend, so giebt $\Sigma\,d'v$ nichts anderes als die Volumenzunahme des ganzen Körpers; ist diese dv, so wird hiernach

$$\text{C)} \quad dW = p\,dv.$$

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich auch für Zusammenziehung. Da p nicht von v allein abhängig ist, sondern auch von ϑ, so zeigt auch die Gleichung C), dass dW kein Differential im Sinne der Analysis ist.

Der vorstehende Ausdruck für dW bleibt auch richtig, wenn der Druck während der Arbeit sich ändert, falls dieses nur stetig und nicht explosiv erfolgt, denn dann kann es sich nur um Vernachlässigung unendlich kleiner Grössen zweiter Ordnung handeln.

Die weitere Betrachtung richtet sich nach den Variabelen, die wir wählen. Da wir deren drei Paare haben, so giebt auch jede der Gleichungen A je drei Gleichungen. Wir nehmen an, dass der Körper seine Zustandsänderung isolirt von irgend welchen anderen Systemen durchmacht, U und S sind also seine innere Energie und Entropie, und da der Zustand durch p, v, ϑ definirt ist, müssen auch U und S durch p, v, ϑ bestimmt sein. Indem man sich aber mit Hülfe der Zustandsgleichung eine der Variabeln eliminirt denkt, werden U und S Functionen immer von zwei Variabeln p, v; p, ϑ; v, ϑ sein.

Einem allgemein in der Thermodynamik eingeführten Brauch zufolge bezeichnen wir den Differentialquotienten einer Function nach einer Variabeln, während eine andere Variabele constant bleiben soll, dadurch, dass wir den Differentialquotienten in Klammern setzen und

unten an der rechten Klammer diejenige Variabele als Index setzen, welche bei der Differentiation constant bleiben soll. Ferner ist zu beachten, dass, ehe die Differentiation ausgeführt wird, jedenfalls die nicht in Betracht kommende dritte Variabele eliminirt sein muss. Es kann also der Differentialquotient beispielsweise von U nach ϑ ganz verschiedene Werthe haben, je nachdem ϑ und p oder ϑ und v als unabhängige Variabele betrachtet werden, also v oder p eliminirt wird. Will man, oder (was leider die Regel bildet, da wir die Functionen U und S meist gar nicht kennen und auch die Zustandsgleichungen unsicher sind) kann man die Elimination nicht bewerkstelligen, so muss die Differentiation für die verbliebene abhängige Variabele nach den Regeln der Differentialrechnung vervollständigt werden. So wäre also beispielsweise, wenn v und ϑ als unabhängige Variabele benutzt werden, im U aber p nicht durch v und ϑ ausgedrückt werden kann,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{p,v} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{v,\vartheta} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \quad \text{u. s. f.}$$

Dieses vorausgeschickt, ergiebt zunächst die Entropiegleichung unter A_1) oder A_2) die drei Gleichungen:

$$D_1)\begin{cases} 8)\ dQ = \vartheta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta dv\right], \\ 9)\ dQ = \vartheta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta dp\right], \\ 10)\ dQ = \vartheta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p dv\right]. \end{cases}$$

Zur Abkürzung setze ich:

$$E)\begin{cases} 11)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v = c_v, & 12)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = c_\vartheta; \\ 13)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p = c_p, & 14)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta = \gamma_\vartheta; \\ 15)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \gamma_v, & 16)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = \gamma_p; \end{cases}$$

und erhalte:

$$D_2)\begin{cases} 17)\ dQ = c_v d\vartheta + c_\vartheta dv, \\ 18)\ dQ = c_p d\vartheta + \gamma_\vartheta dp, \\ 19)\ dQ = \gamma_v dp + \gamma_p dv. \end{cases}$$

Man nennt die Grössen c_v, c_p die specifischen Wärmen des Körpers, und zwar bei constantem Volumen, bezw. constantem Drucke. Die Grösse c_ϑ heisst die latente Wärme der Ausdehnung; die Grösse γ_ϑ nenne ich die latente Wärme der Spannung (beide letzteren bei constanter Temperatur daher latent), die Grösse γ_p die Dehnungswärmen bei con-

[illegible]

ist, s[illegible]

20_1) [illegible]

oder [illegible]

das heisst [illegible]

aber ϑ und [illegible] von einander unabhängige Varia[illegible]

$20_2)$ [illegible]

In ganz ders[illegible] den Gleichungen 13) und 14) die Gleichung

$21_1)$ [illegible]

oder:

$21_2)$ [illegible]

Differenziren wir ferner [illegible] nach p, so wird

$22_1)$ [illegible]

oder:

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} - \frac{1}{\vartheta^2}\gamma_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - \frac{1}{\vartheta^2}\gamma_p \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

also:

$$22_2)\qquad \vartheta\left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - \frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right) = \gamma_p \frac{\partial \vartheta}{\partial p} - \gamma_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

oder, da, wie wir später sehen werden, die rechte Seite dieser Gleichung gleich $\frac{\vartheta}{J}$ ist,

$$22_3)\qquad J\left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - \frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right) = 1.$$

Weitere Beziehungen erhalten wir durch die Ueberlegung, dass in den drei Gleichungen unter D_2) links immer die nämliche Grösse dQ steht, also die rechten Seiten Identitäten ergeben müssen, wenn in allen die gleichen Variabeln eingesetzt werden. Nun haben wir zur Transformation der Differentiale in einander:

$$F)\begin{cases} 23)\quad d\vartheta = \dfrac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \dfrac{\partial \vartheta}{\partial v} dv, \\ 24)\quad dv = \dfrac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta + \dfrac{\partial v}{\partial p} dp, \\ 25)\quad dp = \dfrac{\partial p}{\partial v} dv + \dfrac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta. \end{cases}$$

Ich bleibe zunächst bei diesen Gleichungen stehen, um aus ihnen einige wichtige Beziehungen abzuleiten, deren wir uns oft zu bedienen haben werden. Wenn in der ersten Gleichung die Aenderungen von ϑ sich gerade compensiren, indem die verschiedenen Theile dieser Aenderungen sich gegenseitig aufheben, so wird $d\vartheta = 0$ und $\vartheta =$ *const*, somit:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v},$$

aber in diesem Falle ist:

$$\frac{dp}{dv} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

also wird:

$$26)\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p, \text{ oder } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v}.$$

Analog leiten wir ab:

$$27)\quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta, \text{ oder } \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta}{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p}.$$

$$28)\quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v, \text{ oder } \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}.$$

Ist ferner in der ersten Gleichung unter F) $dv = 0$, also $v = const$, so wird:

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v},$$

aber dann ist:

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v,$$

somit:

$$29)\quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v},$$

und analog:

$$30)\quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p},$$

$$31)\quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}.$$

Von den Differentialquotienten, die uns in diesen Gleichungen entgegentreten, heisst $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ der **wahre thermische Ausdehnungscoëfficient**, $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ der **wahre thermische Spannungscoëfficient**, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta$ negativ genommen, der **isothermische Compressionscoëfficient**. Diese drei Grössen sind messbar, die anderen drei sind durch sie bestimmt.

Nach dieser, nicht zu umgehenden Abschweifung kehren wir zu unseren thermodynamischen Gleichungen zurück. Wir sollen also alle drei Gleichungen unter D_1) immer auf die nämlichen Differentiale beziehen. Ist also [illegible] Differentiale in einer Gleichung willkürlich, in den beiden an[illegible] sie mit bestimmt sind, und jede Gleichung [illegible] muss jedes Paar von Variabeln immer zu [illegible] so dass wir insgesammt 12 Beziehungen er-

halten müssen. Wie man sie ableitet, will ich nur an einem Satze von vier solchen Beziehungen darthun. Legen wir die erste Gleichung unter D_2) zu Grunde, so haben wir in der zweiten und dritten dp durch die Differentiale $d\vartheta$ und dv auszudrücken. Damit gehen diese beiden Gleichungen über in

$$dQ = \left(c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) d\vartheta + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial v} dv,$$

$$dQ = \gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta + \left(\gamma_p + \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v}\right) dv.$$

Diese müssen unter einander und mit der ersten Gleichung Glied für Glied identisch sein. Das giebt:

$$c_v = c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \text{ u. s. f.}$$

Da die Ableitung aller anderen Gleichungen in derselben Weise stattfindet, genügt es, die zwölf Gleichungen schematisch zusammenzustellen:

G)

Variabele		
ϑ, v	ϑ, p	p, v
$c_v = c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$	$c_p = c_v + c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\gamma_p = c_\vartheta + c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v}$
$c_\vartheta = \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial v}$	$\gamma_\vartheta = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p}$	$\gamma_v = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p}$
$c_v = \gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$	$c_p = \gamma_p \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\gamma_p = c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v}$
$c_\vartheta = \gamma_p + \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v}$	$\gamma_\vartheta = \gamma_v + \gamma_p \frac{\partial v}{\partial p}$	$\gamma_v = \gamma_\vartheta + c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial p}$

Offenbar fallen mehrere dieser 12 Gleichungen zusammen; so ist die zweite Gleichung in der zweiten Spalte identisch mit der zweiten in der ersten wegen Gleichung 31), ebenso sind identisch die zweite in der dritten Spalte mit der dritten in der ersten wegen Gleichung 29), die dritte in der dritten Spalte mit der dritten in der zweiten wegen Gleichung 30). Es bleiben also nur acht übrig, die vier Gleichungen in der ersten Spalte, und je die erste und letzte in der zweiten und dritten Spalte. Multiplicirt man ferner die erste Gleichung der dritten Spalte mit

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}}$$

und zieht das Product von der ersten Gleichung der zweiten Spalte ab, so resultirt die dritte Gleichung dieser Spalte. Multiplicirt man

weiter die letzte Gleichung der dritten Spalte mit

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}$$

und subtrahirt von der ersten der ersten Spalte, so ergiebt sich die dritte Gleichung dieser Spalte. Hiernach fällt die dritte Spalte ganz fort. Ebenso giebt die letzte Gleichung der zweiten Spalte, multiplicirt mit

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}}$$

und abgezogen von der letzten der ersten Spalte die zweite Gleichung der ersten Spalte. Ausser den vier Gleichungen der ersten Spalte bleibt also nur noch die erste Gleichung der zweiten Spalte. Ersetzen wir aber in dieser $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ durch $-\frac{\partial v}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ (zufolge 26), 29), 31), so geht sie über in

$$c_p = c_v - c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Aber wegen der zweiten Gleichung der zweiten Spalte ist $\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\gamma_\vartheta}{c_\vartheta}$, somit

$$c_p = c_v - \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

und das ist die erste Gleichung der ersten Spalte. Also bleiben nur die vier Gleichungen der ersten Spalte als von einander unabhängig bestehen, alle anderen können aus diesen in Verbindung mit den Gleichungen unter 26) bis 30) abgeleitet werden. Nichtsdestoweniger ist es von Vortheil, alle beizubehalten, da bald die eine, bald die andere für die Anwendung bequemer ist.

Aus Gründen, die leicht zu übersehen sind, wählen wir von den 12 Gleichungen als Hauptgleichungen die erste und zweite Gleichung der zweiten Spalte, und die zweite und dritte Gleichung der dritten Spalte, und schreiben diese Gleichung besonders hin:

32) $$c_p = c_v + c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

33) $$\gamma_p = c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

34) $$\gamma_v = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

35) $$\gamma_\vartheta = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p} = \gamma_v + \gamma_p \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Hiervon ist besonders die erste Gleichung sehr berühmt geworden, da sie bereits von Julius Robert Mayer, wenn auch in anderer Gestalt, angewendet worden ist. Die folgenden bestimmen die γ durch die entsprechenden c.

Aus diesen Gleichungen ergeben sich auch Beziehungen zwischen den c und γ selbst. Aus 34) und 35) folgt:

$$\frac{c_\vartheta}{c_v} = \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v} \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}},$$

also wegen 28):

$$\frac{c_v}{c_\vartheta} \cdot \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v} = - \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

und da zufolge 32):

$$\frac{c_p - c_v}{c_\vartheta} = \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

ist, wird

36) $$\frac{c_v}{c_\vartheta} \cdot \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v} = - \frac{c_p - c_v}{c_\vartheta}.$$

Ferner ist zufolge 35):

$$\gamma_\vartheta - \gamma_v = \gamma_p \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Daher mit 34) multiplicirt, giebt wegen 31):

37) $$\frac{(\gamma_\vartheta - \gamma_v)}{\gamma_p \gamma_v} = - \frac{c_p - c_v}{c_\vartheta c_v}.$$

Weiter finden wir durch Multiplication der Gleichung 33) mit 35) zufolge der Gleichungen 27) und 29) zunächst:

$$\gamma_p \gamma_\vartheta = - c_p c_\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

also wegen der Gleichung 34):

38) $$\gamma_p \gamma_\vartheta = - c_p c_\vartheta \frac{\gamma_v}{c_v}.$$

Aus dieser und den übrigen folgt noch

39) $$\frac{c_p}{c_v} = - \frac{\gamma_\vartheta - \gamma_v}{\gamma_v}.$$

Endlich ergeben die Gleichungen 32) und 35) in Verbindung mit 27) und 29):

$$\frac{c_p - c_v}{\gamma_\vartheta} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

und wegen 34) und 29):

40) $$\frac{c_p - c_v}{c_v} = - \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v}.$$

Zu neuen Beziehungen gelangen wir, wenn wir nunmehr auch den Satz von der Erhaltung der Energie in gleicher Weise behandeln. Da U eine Function von p, v, ϑ ist, haben wir

$$\text{H)}\left\{\begin{aligned}
&41)\quad J\,dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] dv,\\
&42)\quad J\,dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right] dp,\\
&43)\quad J\,dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p\right] dv.
\end{aligned}\right.$$

Da dQ denselben Werth hat wie in den Gleichungen unter F_2), so folgt zunächst:

$$\text{J)}\left\{\begin{aligned}
&44)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = Jc_v, && 45)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p = Jc_\vartheta;\\
&46)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = Jc_p, && 47)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\,\frac{\partial v}{\partial p} = J\gamma_\vartheta;\\
&48)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = J\gamma_v, && 49)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p = J\gamma_p.
\end{aligned}\right.$$

Das sind neue Definitionsgleichungen für die Grösse c und γ durch Energie und Druck.

Setzt man in der ersten Gleichung unter H) das $dv = 0$, also $v = const.$, so ergiebt sich:

$$50)\qquad \left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_v = \frac{1}{J}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = c_v,$$

also ist c_v diejenige Wärmemenge, deren man bedarf, um die Temperatur der Masseneinheit bei constantem Volumen um eine Temperatureinheit zu erhöhen. Ebenso finden wir aus der zweiten Gleichung unter H) für ein constantes p:

$$51)\qquad \left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_p = \frac{1}{J}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] = c_p,$$

c_p ist hiernach die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Masseneinheit bei constantem Drucke um eine Temperatureinheit zu erhöhen.

Sodann wieder aus der ersten für $\vartheta = const.$:

$$52)\qquad \left(\frac{dQ}{dv}\right)_\vartheta = \frac{1}{J}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] = c_\vartheta,$$

das heisst, c_ϑ ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Masseneinheit bei constanter Temperatur um eine Volumeneinheit auszudehnen.

Die anderen drei Grössen sind:

53) $$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_\vartheta = \gamma_\vartheta,$$

54) $$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p = \gamma_p,$$

55) $$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_v = \gamma_v,$$

also, die Wärmemenge, welche nöthig ist, um den Druck bei constanter Temperatur, das Volumen bei constantem Druck, den Druck bei constantem Volumen um eine Einheit des Volumens bezw. des Druckes zu vermehren.

Hierdurch sind die für diese Grössen gewählten Namen als specifische Wärme bei constantem Volumen bezw. constantem Drucke, als latente Wärme der Ausdehnung bezw. Spannung, als Dehnungswärme bei constantem Drucke und Spannungswärme bei constantem Volumen gerechtfertigt, und zeigt sich der Weg, auf dem diese Grössen experimentell zu ermitteln sind.

Zugleich ergiebt sich, dass man die vier wichtigen Beziehungen zwischen den c und γ unter G) so in Worte kleiden kann, dass sie fast selbstverständlich erscheinen, nämlich:

Beziehung 32. Der Ueberschuss der specifischen Wärme bei constantem Drucke über der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist gleich der latenten Wärme der Ausdehnung, multiplicirt mit der Ausdehnung für je eine Temperatureinheit bei constantem Drucke.

In der That, bei einer Erwärmung bei constantem Volumen tritt keine äussere Arbeit ein, wohl aber bei einer solchen bei constantem Drucke in Folge der Ausdehnung, im letzteren Falle braucht man also mehr Wärme wie im ersteren, welche latent bleibt, indem sie nur die Ausdehnung bewirkt, also äussere Arbeit verrichtet, und deshalb um so grösser sein muss, je stärker die Ausdehnung für je eine Temperatureinheit ist.

Beziehung 33. Die Dehnungswärme bei constantem Drucke ist gleich der specifischen Wärme bei constantem Drucke, multiplicirt mit der Temperaturerhöhung für je eine Volumeneinheit Raumänderung.

Beziehung 34. Die Spannungswärme bei constantem Volumen ist gleich der specifischen Wärme bei constantem Volumen, multiplicirt mit der Temperaturerhöhung für je eine Spannungsänderung um eine Spannungseinheit.

Beziehung 35. Die latente Wärme der Spannung ist gleich der latenten Wärme der Dehnung, multiplicirt mit der Volumenänderung für je eine Spannungsänderung um eine Spannungseinheit.

Da U eine bestimmte Function von ϑ, v, oder ϑ, p oder p, v ist, so bekommen wir zunächst genau correspondirend den Gleichungen 20), 21), 22) drei neue Gleichungen:

$$55') \quad J\frac{\partial c_v}{\partial v} = J\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

$$56') \quad J\frac{\partial c_p}{\partial p} - \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - p\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial \vartheta} = J\frac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial p} - p\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta \partial p},$$

$$57') \quad J\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = J\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - 1,$$

oder in etwas geordneterer Schreibweise, und weil in der zweiten Gleichung p und ϑ unabhängige Variabele sind:

$$\text{K)} \begin{cases} 55) \quad J\left(\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \\ 56) \quad J\left(\frac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = -\frac{\partial v}{\partial \vartheta}, \\ 57) \quad J\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} - \frac{\partial \gamma_p}{\partial p}\right) = -1. \end{cases}$$

Die linken Seiten dieser Gleichungen stimmen bis auf die Factoren (J, ϑ) mit den linken Seiten der Gleichungen 20_2), 21_2), 22_2), also ergiebt sich:

$$\text{L}_1) \begin{cases} 58) \quad Jc_\vartheta = \vartheta\frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \\ 59) \quad J\gamma_\vartheta = -\vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta}, \\ 60) \quad J\left(\gamma_p\frac{\partial \vartheta}{\partial p} - \gamma_v\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right) = \vartheta. \end{cases}$$

Die letzte dieser drei Gleichungen kann als mit der zweiten identisch nachgewiesen werden.

Wir können sie schreiben:

$$J\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\left(\gamma_p\frac{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}} - \gamma_v\right) = \vartheta,$$

also

$$\gamma_p\frac{\partial v}{\partial p} + \gamma_v = -\vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\frac{1}{J},$$

d wegen 35):

$$J\gamma_\vartheta = -\vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

Gleichung 59).

Die beiden ersten Gleichungen sind von äusserster Wichtigkeit, denn sie geben sofort die Werthe von c_ϑ und γ_ϑ. Die erste derselben heisst die Thomson'sche Gleichung, sie bestimmt die latente Wärme der Ausdehnung durch die Temperatur und den Spannungscoëfficienten. Die zweite Gleichung entspricht ihr völlig.

Indem wir die nunmehr ermittelten Werthe von c_ϑ und γ_ϑ weiter benutzen, erhalten wir:

Aus Gleichung 32):

L₂)

61) $$J\,(c_p - c_v) = \vartheta\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Ferner aus Gleichung 35) zunächst:

$$\gamma_p = \gamma_\vartheta\,\frac{\partial p}{\partial v} - \gamma_v\,\frac{\partial p}{\partial v} = c_\vartheta\,\frac{\partial v}{\partial p}\,\frac{\partial p}{\partial v} - c_v\,\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\,\frac{\partial p}{\partial v} = c_\vartheta + c_v\,\frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

also

$$\gamma_p - c_\vartheta = c_v\,\frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

das heisst:

62) $$J\left(\gamma_p - c_v\,\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right) = \vartheta\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

wie auch aus 60) und 34) abzuleiten ist.

Weitere Gleichungen, in denen eine oder höchstens zwei der c und γ vorkommen, lassen sich nicht angeben.

Nun hätten wir aus dem Gleichungssysteme H) die dem Systeme G) analogen Gleichungen abzuleiten; das kann selbstverständlich nichts geben, was nicht schon in den bisherigen Gleichungen enthalten wäre. Wir fanden das eine System, indem wir in dem System G) für die c und γ ihre durch J) festgesetzten Werthe eintragen. Die Gleichungen sind aber dadurch von Interesse, dass sie nur Differentialquotienten von U, der inneren Energie, enthalten und zwischen diesen Beziehungen festsetzen. Sie sind:

M)

63) $$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

64) $$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

65) $$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

66) $$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Sind zwei der Differentialquotienten gegeben, so lassen sich alle anderen hieraus berechnen, doch müssen es selbstverständlich Differentialquotienten sein, welche entweder in verschiedenen Gleichungen

vorkommen oder in einer Gleichung mit noch einem anderen Differentialquotienten vorhanden sind; unzulässig sind also die Paare:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta.$$

Das heisst: Von den γ und c dürfen nicht zwei mit gleichem Index. also bei Constanz der gleichen Grösse gegeben sein. Beachtet man aber die beiden Gleichungen 58), 59) für die latenten Wärmen, so folgt:

Es lassen sich stets alle Differentialquotienten der Entropie und der Energie, sowie alle Wärmen c und γ aus Druck, Temperatur und Volumen, und der zwischen ihnen bekannten Beziehung berechnen, wenn auch nur zwei der Differentialquotienten oder der Wärmen c, γ gegeben sind, nur dürfen es nicht die latenten Wärmen und die durch sie bestimmten Differentialquotienten sein.

Sofort müssen wir aber zu diesem Satze eine Einschränkung machen. Setzen wir den Werth von c_ϑ aus Gleichung 58) und den daraus abzuleitenden Differentialquotienten:

$$J\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \vartheta\frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}$$

in die Gleichung 55′) ein, so findet sich:

67) $$J\frac{\partial c_v}{\partial v} = \vartheta\frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2},$$

analog ist aus 56) und 59):

68) $$J\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\vartheta\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}.$$

Sind also auch c_v und c_p selbst nicht bekannt, so sind es doch ihre partiellen Differentialquotienten nach v bezw. p, also sind sie auch selbst bekannt bis auf unbestimmte Functionen der Temperatur.

Damit ist die Theorie der in Betracht kommenden Wärmen und der damit zusammenhängenden Differentialquotienten der Entropie und der Energie erledigt.

1 … nergie und thermodynamische Potentiale.

… rung der inneren Energie haben wir die

$$\text{N)} \begin{cases} 69_1) \; dU = J\,dQ - dW, \\ 69_2) \; dU = J\vartheta\,dS - dW. \end{cases}$$

Die letzte Gleichung ist namentlich interessant, sie giebt die Energieänderung durch die Aenderung der Entropie und der äusseren Arbeit. Da dU und dS, wie bemerkt, analytische vollständige Differentiale sind, so setzen sich die unvollständigen Differentiale $\vartheta\,dS$ und dW stets zu einem vollständigen Differential zusammen. Ist ϑ constant während des Vorganges, der Vorgang also ein isothermischer, so giebt auch $\vartheta\,dS$ ein vollständiges Differential, folglich muss dann auch dW ein vollständiges Differential sein.

Isothermische Vorgänge sind nur möglich, wenn dabei die Aenderung der äusseren Arbeit Null oder ein vollständiges Differential ergiebt.

In dem hier behandelten Falle sollte $dW = p\,dv$ sein, dieses ist allgemein kein vollständiges Differential, da aber für eine constante Temperatur p mit Hülfe der Zustandsgleichung sich allein als Function von v darstellen lässt, und $f(v)\,dv$ ein vollständiges Differential ist, so lässt dieser Fall auch isothermische Vorgänge zu.

Umgekehrt kann man sagen: Da erfahrungsmässig isothermische Vorgänge unter Arbeitsleistung gegen gleichmässigen Druck existiren, so ist zu schliessen, dass es eine Zustandsgleichung zwischen Druck, Temperatur und Volumen giebt.

Für isothermische Vorgänge ist also:

$$69_3) \qquad dU = d(J\vartheta S - W).$$

Da wir S und W beliebig um Constanten vermehren können, ohne den Ausdruck rechts zu ändern, so ist U für diesen Fall:

$$70) \qquad U = J\vartheta S - W + \alpha + \beta\vartheta,$$

wo α und β willkürliche Constanten bedeuten.

Ferner haben wir für die Aenderung der äusseren Arbeit die beiden Ausdrücke:

$$\text{O}_1) \begin{cases} 71_1) \; dW = J\,dQ - dU, \\ 71_2) \; dW = J\vartheta\,dS - dU, \end{cases}$$

$$= d(J\vartheta S - U) - JS\,d\vartheta.$$

Setzen wir

$$\text{P)} \qquad F = U - J\vartheta S,$$

so wird

$$\text{O}_2) \quad 71_3) \; dW = -dF - JS\,d\vartheta.$$

Bei einem isothermischen Vorgange ist $d\vartheta = 0$, somit für diesen Fall

$$72) \qquad dW = -dF,$$

dF ist ein vollständiges Differential. Von Kräften, welche so beschaffen sind, dass die von ihnen geleistete Arbeit durch das Integral eines

[illegible]

und [illegible] dass [illegible] ϑ und r unabhängige Variabeln sind:

$$\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial r}\right) [illegible]$$

ist, so gehen obige

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v - J\left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta - J\left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial v}\right)_\vartheta = -p,$$

oder:

$$Q_1) \begin{cases} 75) \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS, \\ 76) \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta = -p. \end{cases}$$

Die erste Gleichung giebt die Entropie, die zweite den Druck als negativen Differentialquotienten des thermodynamischen Potentials F.

Nehmen wir ferner p und ϑ als unabhängige Variabele, so ist

$$J\vartheta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta dp\right]$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\frac{\partial v}{\partial p}\right] dp,$$

somit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p - J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p = 0,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta - J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta = 0.$$

Da p und ϑ unabhängige Variabele sind, haben wir $p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial(pv)}{\partial \vartheta}\right)_p$ und analog $\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial p}\right)_\vartheta$, ferner ist $p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_\vartheta - v$, und endlich $\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial \vartheta}\right)_p - S$, somit wird

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}(U - J\vartheta S + pv)_p = -JS,$$

$$\frac{\partial}{\partial p}(U - J\vartheta S + pv)_\vartheta = +v.$$

Setzen wir

$$R) \quad U - J\vartheta S + pv = \Phi,$$

so ergiebt sich also:

$$Q_2) \begin{cases} 77) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p = -JS, \\ 78) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta = +v, \end{cases}$$

zwei Gleichungen, welche die Entropie und das Volumen durch partielle Differentialquotienten einer Function Φ darstellen.

Φ ist eine Function genau der nämlichen Art wie F, man nennt sie deshalb ebenfalls thermodynamisches Potential. Da die Entropie sowohl durch F als durch Φ ausdrückbar ist, und zwar immer durch den Differentialquotienten nach der Temperatur, im ersten Falle aber für constantes Volumen, im zweiten für constanten Druck, so kann man F als thermodynamisches Potential für constantes Volumen, Φ als thermodynamisches Potential für constanten Druck bezeichnen, und es ist

$$\text{S)} \quad \Phi = F + pv.$$

Man wäre versucht, es nun auch noch mit dem dritten paar Variabeln, p, v, zu versuchen, neue entscheidende Formeln kommen aber nicht zum Vorschein.

Nunmehr haben wir noch, nach 74) und 75):

$$\text{T}_1) \quad U = F - \vartheta \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v,$$

und nach Q) und 77):

$$U = \Phi - \vartheta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p - pv,$$

somit nach 78):

$$\text{T}_2) \quad U = \Phi - \vartheta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p - p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta.$$

Beachtet man, dass p und v vermittelst 76) und 78) durch die Functionen F und Φ bestimmt sind, dass vermittelst der Zustandsgleichung ϑ als Function von p und v dargestellt werden kann, so ergiebt sich, dass alle in der Thermodynamik in Frage kommenden Grössen durch die thermodynamischen Potentiale sich ausdrücken lassen. Ich gehe jedoch hierauf an dieser Stelle nicht weiter ein (s. Abschnitt 19).

18. Vorgänge besonderer Art (adiabatische und andere).

In besonderem Falle sei erstens der Körper während der Aenderung, die sein Zustand erfährt, von einer Hülle umgeben, durch die Wärme weder aus ihm in die Umgebung, noch in ihn aus der Umgebung dringen kann. Der Vorgang soll also ein adiabatischer sein.

Wir haben dann:

$$1') \qquad dQ = 0,$$

also für reversible Vorgänge:

$$2') \qquad dS = 0.$$

Adiabatische reversible Vorgänge sind also stets auch isentropisch. Die Entropie eines Körpers bleibt also ungeändert, wenn die reversible Verwandlung, die der Körper durchmacht, mit keinem Wärmeaustausch verbunden ist.

Weiter ist dann stets (unabhängig von der Umkehrbarkeit):

3₁′) $$dU + dW = 0,$$

also

3₂′) $$dU = -dW.$$

In adiabatischen Vorgängen geschieht die äussere Arbeitsleistung auf Kosten der inneren Energie, und die Zunahme der Energie auf Kosten äusserer Arbeitsleistung.

Zugleich sieht man, dass dW ein vollständiges Differential sein muss, da dU ein solches ist. Geschieht die Arbeitsleistung durch Ueberwindung eines Druckes p, so dass $dW = p\,dv$ ist, so muss also p eine Function von v allein sein. Da nun ϑ variabel sein kann, so folgt hieraus, es muss noch eine Gleichung zwischen p, v, ϑ geben, mit Hülfe deren ϑ eliminirt werden kann.

Wir haben nun zufolge den Gleichungen unter D_2) im Abschnitt 16

4′) $$c_v\,(d\vartheta) = -\,c_\vartheta\,(dv),$$

5′) $$c_p\,(d\vartheta) = -\,\gamma_\vartheta\,(dp),$$

6′) $$\gamma_v\,(dp) = -\,\gamma_p\,(dv).$$

Zunächst zeigen diese Gleichungen, dass in adiabatischen Vorgängen stets Temperatur, Druck und Volumen sich zugleich ändern müssen, denn wäre eines der Differentiale Null, so müssten alle Null sein, es fände also überhaupt nichts statt.

Ferner folgt aus den Gleichungen unter L_1) in Abschnitt 16 und den obigen Gleichungen 4) bis 5):

7′) $$J c_v = -\,\vartheta\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{(dv)}{(d\vartheta)},$$

8′) $$J c_p = +\,\vartheta\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\,\frac{(dp)}{(d\vartheta)},$$

9′) $$J \gamma_v = -\,\vartheta\,\frac{(dv)}{(d\vartheta)},$$

10′) $$J \gamma_p = +\,\vartheta\,\frac{(dp)}{(d\vartheta)},$$

wozu noch die gewöhnlichen Gleichungen für c_ϑ und γ_ϑ kommen. Mit Hülfe eines adiabatischen Vorganges lassen sich also alle Wärmen c und γ ermitteln, wobei die total geschriebenen, in runde Klammern gesetzten Differentiale sich auf Aenderungen während dieses adiabatischen Vorganges beziehen, also beispielsweise $\frac{(dv)}{(d\vartheta)}$ die Ausdehnung für Aenderung der Temperatur um eine Temperatureinheit bedeutet, während diese Temperaturänderung nicht durch Wärmezufuhr, sondern durch den Vorgang im Körper selbst bewirkt wird, eine Ausdehnung, die von der normalen $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$

... vorhanden sein kann. Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\;\frac{(dp)}{(d\vartheta)}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\;\frac{(dv)}{(d\vartheta)}} = \frac{\partial v}{\partial p}\,\frac{\frac{(dp)}{(d\vartheta)}}{\frac{(dv)}{(d\vartheta)}},$$

eine Gleichung, die bei Gasen zur Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen Anwendung findet. Endlich ist noch

$$J(c_p - c_v) = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{(dv)}{(d\vartheta)} + \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\,\frac{(dp)}{(d\vartheta)}\right),$$

in der Form geschrieben:

$$J(c_p - c_v)(d\vartheta) = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial v}(dv) + \frac{\partial v}{\partial \vartheta}(dp)\right).$$

Es ist eine Differentialgleichung zwischen p, v und ϑ; eliminirt man mit Hülfe der gewöhnlichen Zustandsgleichung eine der Variabeln, und integrirt, so resultirt eine neue Gleichung zwischen den beiden anderen Variabeln, die **adiabatische Zustandsgleichung**, die neben der gewöhnlichen Zustandsgleichung besteht.

Zweitens handele es sich um einen Vorgang ohne Aenderung der inneren Energie, um einen **isenergischen oder isodynamischen**, also $dU = 0$, dann ist:

$$J\,dQ = d\,W.$$

Die ganze Wärme wird in der äusseren Arbeitsleistung verbraucht. Ist diese Arbeit $p\,dv$, so wäre hiernach:

$$J\,dQ = p\,dv.$$

Die Gleichung

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)dv = 0$$

zeigt, dass auch in einem solchen Vorgange sich jedenfalls Temperatur, Druck und Volumen alle drei zugleich ändern müssen, wenn nicht zufällig $\frac{\partial U}{\partial v}$ von selbst 0 ist (wie bei idealen Gasen). Die Wärmen c, γ erhalten wir aus den Gleichungen für c_9, γ_9, und den aus D_9) folgenden:

$$\frac{1}{J}\,p\,[dv] = c_v\,[d\vartheta] + c_9\,[dv],$$

$$\frac{1}{J}\,p\,[dv] = c_p\,[d\vartheta] + \gamma_9\,[dp],$$

$$\frac{1}{J}\,p\,[dv] = \gamma_v\,[dp] + \gamma_p\,[dv],$$

oder:

$$J\,c_v = (p - J\,c_9)\,\frac{[dv]}{[d\vartheta]},$$

das heisst:

19') $$J c_v = \left(p - \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) \frac{[d v]}{[d \vartheta]},$$

20') $$J c_p = p \frac{[d v]}{[d \vartheta]} + \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \frac{[d p]}{[d \vartheta]},$$

21') $$J \gamma_p = p \frac{\partial \vartheta}{\partial v} \frac{[d v]}{[d \vartheta]} + \vartheta \frac{[d p]}{[d \vartheta]},$$

22') $$J \gamma_v = \left(p \frac{\partial \vartheta}{\partial p} - \vartheta\right) \frac{[d v]}{[d \vartheta]}.$$

Also auch ein isodynamischer Vorgang ist geeignet, die Wärmen c und γ zu ermitteln. Zu beachten ist aber, dass die in eckige Klammern gesetzten geraden Differentiale die Aenderungen der betreffenden Grössen nur in diesem besonderen, isodynamischen Vorgange bedeuten. Endlich haben wir:

23') $$d S = \frac{1}{J} \frac{p\, d v}{\vartheta},$$

wonach also für diesen Fall $\frac{p\, d v}{\vartheta}$ eine integrable Grösse, das heisst $\frac{p}{\vartheta}$ eine Function von v sein muss. Selbstverständlich giebt es auch hier eine besondere Zustandsgleichung, die isodynamische Zustandsgleichung. Der dritte Fall wäre

$$d W = 0,$$

wenn also im Vorgange äussere Arbeit nicht geleistet wird. Wir hätten dann:

24') $$J d Q = d U.$$

Die ganze zugeführte Wärme wird zur Vermehrung der inneren Energie verwendet. Einen solchen Vorgang können wir einen anergischen nennen, er ist entweder apiestisch oder isometrisch. Ist der Vorgang reversibel, so wird

25') $$J d S = \frac{d U}{\vartheta}.$$

Da nun $d S$ ein vollständiges Differential ist, so muss in diesem Falle nicht allein $d U$ ein solches sein (was es stets ist), sondern auch $\frac{d U}{\vartheta}$.

Die weitere Betrachtung erfordert die Zerlegung in Unterfälle. Handelt es sich wieder nur um Arbeitsleistungen gegen einen äusseren Druck, so dass $d W = p\, d v$ ist, so wäre hiernach

$$p\, d v = 0,$$

also entweder $p = 0$, der Vorgang apiestisch, oder $d v = 0$, der Vorgang isometrisch.

Im ersten Unterfalle $p = 0$ befände sich der Körper in einem absolut leeren Raume, auf seiner Oberfläche lastete gar kein Druck, dann wäre auch $dp = 0$ und, wenn wir apiestische Aenderungen durch Accente symbolisiren, zufolge der Gleichungen F) in Abschnitt 16:

26′)
$$d\vartheta' = \frac{\partial \vartheta}{\partial v}\, d v',$$
$$d v' = \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\, d\vartheta',$$

also:

$$d U' = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] d\vartheta',$$

27′)
$$d U' = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta',$$
$$d U' = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\, d\vartheta'.$$

Da in diesem Falle die Zustandsgleichung nur eine Function von v und ϑ ist, ergiebt sich aus diesen Gleichungen, dass $d U' = f(\vartheta)\, d\vartheta'$ ist, worin $f(\vartheta)$ nur von ϑ abhängt, folglich ist $\frac{d U}{\vartheta}$ in der That integrabel und der Vorgang möglich. $d S'$ ist darum auch nur eine Function von ϑ, und demnach sind die Energieänderung und die Entropieänderung nur abhängig von der Anfangs- und Endtemperatur.

Für diesen Fall ist auch:

28′)
$$F = \Phi,$$

sind also die beiden thermodynamischen Potentiale gleich und können ebenfalls als Functionen nur von ϑ dargestellt werden. Ich komme auf diesen Fall und seine Modificationen später zurück.

Im zweiten Unterfall würde

$$d v = 0$$

sein, der Körper wäre absolut unausdehnbar oder befände sich in unausdehnbarer Hülle eingeschlossen, der Vorgang wäre isometrisch. Dann ist, indem isometrische Aenderungen in gewundene Klammern gesetzt werden:

29′)
$$\{d U\} = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v \{d\vartheta\},$$
$$\{d U\} = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p \{d\vartheta\} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta \{d p\},$$
$$\{d U\} = \ldots\},$$

und da auch:

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \ldots = \ldots$$

somit

$$\{dp\} = -\frac{\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}}{\dfrac{\partial v}{\partial p}}\{d\vartheta\} = +\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\}$$

wird, geben die zweite und dritte Gleichung für dU auch:

30′)
$$\{dU\} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right]\{d\vartheta\},$$
$$\{dU\} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\}.$$

Beachtet man die Definitionsgleichungen für die c und γ unter J) in Abschnitt 16, so findet sich also:

31′)
$$\{dU\} = Jc_v\{d\vartheta\},$$
$$\{dU\} = J\left(c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)\{d\vartheta\},$$
$$\{dU\} = J\gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\},$$

und

32′)
$$\{dS\} = c_v \frac{\{d\vartheta\}}{\vartheta},$$
$$\{dS\} = \left(c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)\frac{\{d\vartheta\}}{\vartheta},$$
$$\{dS\} = \gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\{d\vartheta\}}{\vartheta}.$$

Die einzige Grösse, die noch übrig bleibt, ist ϑ. Hat man $d\vartheta = 0$, so handelt es sich also viertens um isothermische Vorgänge. Wie wir schon wissen, ist dann die äussere Arbeit bestimmt durch ein vollständiges Differential des thermodynamischen Potentiales F, nämlich indem isothermische Aenderungen durch Ueberstreichen gekennzeichnet werden, ist:

33′)
$$\overline{dW} = -\overline{dF}.$$

Ferner haben wir:

$$\overline{dU} + p\overline{dv} = Jc_\vartheta\overline{dv},$$
$$= J\gamma_\vartheta\overline{dp},$$
$$= J(\gamma_v\overline{dp} + \gamma_p\overline{dv}).$$

und darin ist:

[illegible] $\cdot$ 0, also $\overline{dp} = -\dfrac{\dfrac{\partial \vartheta}{\partial v}}{\dfrac{\partial \vartheta}{\partial p}}\overline{dv} = +\dfrac{\partial p}{\partial v}\overline{dv},$

somit

$$\overline{dU} = (J c_\vartheta - p)\overline{dv},$$

34') $$\overline{dU} = \left(J\gamma_v \frac{\partial p}{\partial v} - p\right)\overline{dv},$$

$$\overline{dU} = \left(J\gamma_p + J\gamma_v \frac{\partial p}{\partial v} - p\right)\overline{dv},$$

und entsprechend

$$\overline{dS} = \frac{c_\vartheta \overline{dv}}{\vartheta}.$$

35') $$\overline{dS} = \frac{\gamma_v \frac{\partial p}{\partial v} \overline{dv}}{\vartheta}.$$

$$\overline{dS} = \frac{\gamma_p + \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v}}{\vartheta} \overline{dv}.$$

Da allgemein

$$J c_\vartheta = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

so ist

36') $$J\overline{dS} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \overline{dv},$$

also muss jedenfalls v sich so ändern, dass $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} dv$ ein vollständiges Differential ist.

Da ferner ϑ constant ist, nimmt die für das Gleichgewicht geltende Beziehung

$$J dS - \frac{dU + p dv}{\vartheta} = 0$$

für isothermische Vorgänge die Form an:

$$J d(\vartheta S - U) - p d\bar{v} = 0$$

oder

37') $$\overline{dF} + p\overline{dv} = 0,$$

wie wir schon wissen.

Aendert sich auch der Druck nicht, handelt es sich also um einen isothermisch-isopiestischen Vorgang, so wird $p dv = d(pv)$, somit die Gleichgewichtsbedingung

$$\overline{d(F - pv)} = 0$$

oder

38') $$\overline{d\Phi} = 0.$$

Das thermodynamische Potential Φ hat für isothermisch-isopiestische Vorgänge im erreichten Gleichgewicht einen Grenzwerth.

Denken wir uns, dass das System ohne Aenderung von Druck und Temperatur aus dem Zustande, in dem es sich befindet, in einen anderen mit den Bedingungen, denen es unterworfen ist, verträglichen Zustand übergeht, so ist also die dabei eintretende virtuelle Variation des thermodynamischen Potentials Φ

39′) $$\delta \Phi = 0; \quad \delta p = \delta \vartheta = 0.$$

19. Erweiterung auf neue Variabeln.

Wenn die Arbeit gegen einen gleichmässigen Druck geleistet wird, können wir die Hauptgleichungen darstellen durch das System

$$\mathrm{A}_3) \begin{cases} 79) & dU = J dQ - dW, \\ 80) & dW = p dv, \\ 81) & dQ = \vartheta dS, \quad \text{also auch} \\ 82) & dU = J\vartheta dS - p dv. \end{cases}$$

Nun sind die Variabeln, welche durch den Zustand des Körpers bestimmt werden, p, v, ϑ, U, S, F, Φ, Druck, Volumen, Temperatur, Energie, Entropie und die beiden Potentiale. Zwischen diesen müssen fünf endliche Beziehungen bestehen, so dass immer nur zwei von ihnen willkürlich sind. Bis jetzt haben wir als willkürliche Variabele immer nur zwei derjenigen betrachtet, welche in der eigentlichen Zustandsgleichung enthalten sind. Aber nichts hindert, die anderen vier Grössen U, S, F und Φ ebenfalls hierzu zu benutzen. Wir hätten hiernach zu den Variabelnpaaren

$$p, v; \quad p, \vartheta; \quad \vartheta, v$$

noch die

$$p, U; \quad p, S; \quad p, F; \quad p, \Phi; \quad \vartheta, U; \quad \vartheta, S; \quad \vartheta, F; \quad \vartheta, \Phi;$$
$$v, U; \quad v, S; \quad v, F; \quad v, \Phi; \quad U, S; \quad U, F; \quad U, \Phi; \quad S, F; \quad S, \Phi; \quad F, \Phi.$$

Von diesen Variabelnpaaren sind drei in den obigen Gleichungen von vornherein enthalten, also anscheinend von besonderer Bedeutung, nämlich v, S; v, U; U, S. Nehmen wir erst das Paar v, S, so bietet sich sofort die Gleichung 82) dar. Da nun allgemein

83) $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv$$

ist, so setzen wir zufolge 82):

$$\mathrm{U}_1) \begin{cases} 83) & J\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \\ 84) & p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S, \end{cases}$$

das heisst, die Temperatur ist gleich der Zunahme der

Energie für eine Zunahme der Entropie um eine Einheit bei constantem Volumen, der Druck ist gleich der Abnahme der Energie für die Zunahme des specifischen Volumens um eine Einheit bei constanter Entropie. Ferner haben wir

$$\mathrm{U_1)}\begin{cases} 85)\quad dW = p\,dv = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv, \\ 86)\quad dQ = \vartheta dS = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS. \end{cases}$$

Das zweite Paar sei v und U. Wir haben erst

$$J dS = \frac{dU + p dv}{\vartheta},$$

also wird wegen

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v dU + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U dv$$

$$\mathrm{U_2)}\begin{cases} 87)\quad \frac{1}{\vartheta} = J\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v, \quad \text{oder} \quad \vartheta = \frac{1}{J\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v}, \\ 88)\quad \frac{p}{\vartheta} = J\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U, \quad \text{oder} \quad p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v}, \\ 89)\quad dW = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} dv, \\ 90)\quad J dQ = dU + \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} dv. \end{cases}$$

Das dritte Paar sollte U und S sein. Aus 82) folgt

$$dv = \frac{J\vartheta dS - dU}{p},$$

somit wegen

$$dv = [illegible]\, dU + \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_U dS$$

[illegible] oder $p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_S}$.

$$
U_3)\begin{cases}
92)\ \dfrac{J\vartheta}{p} = \left(\dfrac{\partial v}{\partial S}\right)_U, \quad \text{oder} \quad J\vartheta = -\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial S}\right)_U}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial U}\right)_S},\\
93)\ dW = J\vartheta dS - dU,\\
94)\ dQ = J\vartheta dS = -\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial S}\right)_U}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial U}\right)_S} dS.
\end{cases}
$$

Die anderen Variabelnpaare kommen in den thermodynamischen Gleichungen nicht vor, ihre Benutzung ergiebt darum auch nicht so einfache Beziehungen.

Führen wir aber in die thermodynamischen Gleichungen zunächst die freie Energie F ein, so bieten sich weitere Variabelnpaare zur Anwendung dar. Wir haben wegen 71_3) in Abschnitt 17

$$dF = -JSd\vartheta - pdv.$$

Das nächste Paar, das sich darbietet, ist alsdann ϑ, v, dieses haben wir zwar schon verwendet, doch stellen wir des Folgenden wegen die Gleichungen zusammen. Es ist

$$
U_4)\begin{cases}
95)\ JS = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v \text{ und } U = F - \vartheta\left(\dfrac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = -\vartheta^2\left(\dfrac{\partial \dfrac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)_v,\\
96)\ p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta,\\
97)\ dW = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta dv,\\
98)\ dQ = -\vartheta d\left[\left(\dfrac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v\right].
\end{cases}
$$

Die ersten beiden Gleichungen sind dieselben wie die 75), 76) in Abschnitt 17.

Das Variabelnpaar ϑ, F ergiebt

$$dv = -\frac{dF + JSd\vartheta}{p},$$

also nach bisheriger Schlussweise

$$
U_5)\begin{cases}
99)\ \dfrac{1}{p} = -\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta, \quad \text{oder} \quad p = -\dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta},
\end{cases}
$$

101) [illegible] oder [illegible]

und [illegible]

[illegible]

$$dW = -dF - JS\,d\vartheta = -dF - \frac{[illegible]}{[illegible]}\,d\vartheta.$$

102) $J\,dQ = -\vartheta\,d\left[\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_F}{\left(\frac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta}\right]$ [illegible].

Für v und F als Variable ergiebt sich

$$d\vartheta = -\frac{dF - p\,dv}{JS}.$$

somit

U_6)

103) $$JS = -\frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v} \quad \text{und} \quad U = F - \frac{\vartheta}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}.$$

104) $$\frac{p}{JS} = -\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_F \quad \text{oder} \quad p = +\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_F}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}.$$

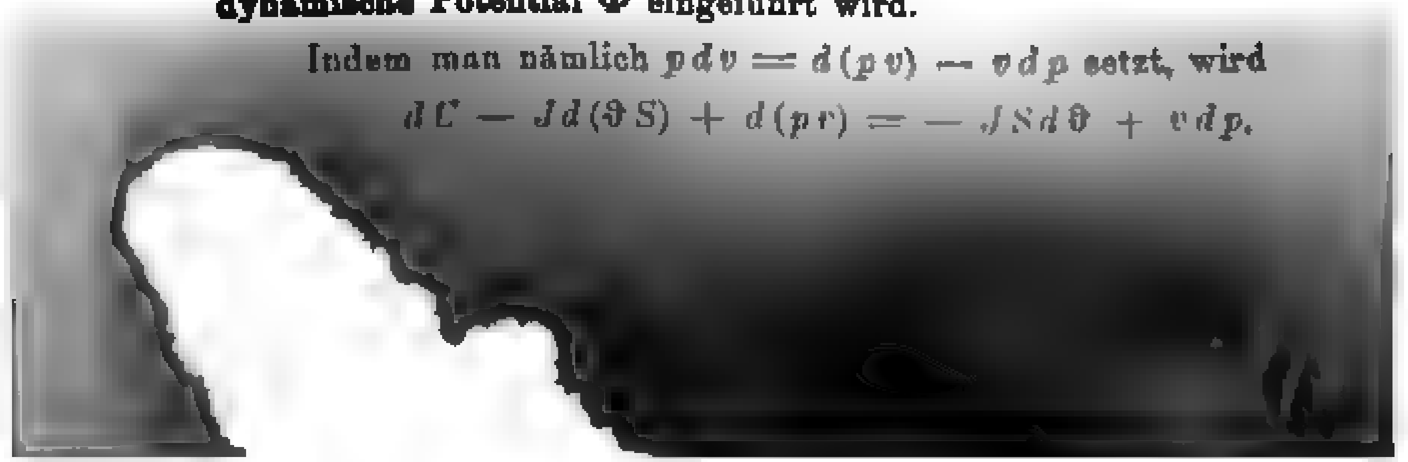
105) $$dW = +\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_F}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}\,dv.$$

106) $$J\,dQ = -\vartheta\,d\left[\frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}\right].$$

Analoge Gleichungen kann man ableiten, wenn das therm dynamische Potential Φ eingeführt wird.

Indem man nämlich $p\,dv = d(pv) - v\,dp$ setzt, wird

$$dU - Jd(\vartheta S) + d(pv) = -JS\,d\vartheta + v\,dp.$$



oder zufolge R) im Abschnitt 16

$$d\Phi = -JSd\vartheta + vdp.$$

Die Variabelnpaare, die jetzt zur Verfügung stehen, sind p, ϑ; Φ, ϑ und Φ, p, und es ist:

ϑ, p - Variabele.

$$U_7) \begin{cases} 107) & JS = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p \text{ und } U = \Phi - \vartheta\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p - p\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta, \\ 108) & v = +\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta, \\ 109) & dW = pd\left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta\right], \\ 110) & JdQ = -\vartheta d\left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p\right]. \end{cases}$$

Die Gleichungen 107) und 108) sind dieselben wie die Gleichungen 77) und 78) in Abschnitt 17.

ϑ, Φ - Variabele.

$$U_8) \begin{cases} 111) & v = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Phi}\right)_\vartheta}, \\ 112) & JS = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Phi}\right)_\vartheta} \text{ und } U = \Phi + \frac{\vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Phi}\right)_\vartheta} - \frac{p}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Phi}\right)_\vartheta}, \\ 113) & dW = pd\left[\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Phi}\right)_\vartheta}\right], \\ 114) & JdQ = \vartheta d\left[\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Phi}\right)_\vartheta}\right]. \end{cases}$$

p, Φ - Variabele.

$$U_9) \begin{cases} 115) & JS = -\frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \Phi}\right)_p} \text{ und } U = \Phi - \frac{\vartheta}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \Phi}\right)_p} + p\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \Phi}\right)_p}, \end{cases}$$

[illegible] haben das Charakteristische, dass [illegible] bestimmenden Grössen ausser den be- [illegible] Aenderungen, die selbstverständlich [illegible] Grösse als Function dieser Variabeln [illegible]

[illegible]

[illegible] Es ordnen sich [illegible] in zwei Gruppen zu je [illegible] Sind nun in einer der [illegible] so nehmen sie nur noch der [illegible] Kurz ausgedrückt [illegible]

[illegible] Grössen, deren Kenn- [illegible] Thermodynamik eines [illegible] und die zu be- [illegible]

[illegible] so sind die Se- [illegible]

[illegible] wegen seiner [illegible] die Zustandsgleichung der [illegible] aufnahm, über die [illegible] für die Energie exi- [illegible] die Zellenmembran gehen. [illegible] enthält die U_1 und [illegible] Abschnitt IV be- [illegible]

Nun [illegible] nennen, H [illegible] Diese [illegible]

[illegible]

also unmittelbar den Werth von $p v$, d. h., die Differenz der Potentiale Φ und F ist gleich der Arbeit, welche der Körper leistet, wenn er unter constantem Druck von unendlicher Kleinheit zu seinem Volumen v anwächst.

Giebt es Körper, für welche ϑ als Function vom Product $p v$ sich bestimmt, so ist für diese auch ϑ durch $\Phi - F$ zu berechnen, oder wie wir auch umgekehrt sagen können, $\Phi - F$ ist für solche Körper eine Function nur von der Temperatur.

Das ist von Wichtigkeit, weil wir in der That Körper kennen, für welche dieses mit sehr grosser Annäherung zutrifft, die Gase und Dämpfe. Thermodynamisch aber giebt dieses Variabelnpaar nichts.

Ueberhaupt können die Variabelnpaare, welche nur in endlichen Beziehungen zu einander stehen, wie F und U, F und S, Φ und U, Φ und S, F und Φ, keine thermodynamische Gleichungen ergeben, weil sie eben nicht auf Veränderungen begründet sind, sondern bestehende Zustände betreffen. Lediglich endliche Gleichungen für gewisse Grössen kann man aus ihnen ableiten, wie die obige für $p v$ oder wie die folgenden:

$$\frac{U - F}{J\vartheta} = S,$$

$$F + J\vartheta S = U, \quad \text{u. s. f.,}$$

die alle in den Definitionsgleichungen für F und Φ enthalten sind.

Durch die Functionen F und Φ lassen sich auch die specifischen Wärmen ausdrücken. Es ist

119) $$c_v = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\right)_v,$$

120) $$c_p = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2}\right)_p.$$

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass, wenn das gerade vorliegende Problem es verlangt, auch irgend welche andere Variabelnpaare eingeführt werden können, als die hier behandelten. Bezeichnen wir ein beliebiges Variabelnpaar durch x, y, so haben wir:

V) $$\left\{\begin{aligned}
&121)\quad J dQ - dW = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy,\\
&122)\quad dW = p\left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy\right),\\
&123)\quad dQ = \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy\right),\\
&)\quad dU = \left(J\vartheta\frac{\partial S}{\partial x} - p\frac{\partial v}{\partial x}\right) dx + \left(J\vartheta\frac{\partial S}{\partial y} - p\frac{\partial v}{\partial y}\right) dy.
\end{aligned}\right.$$

n, wenn

[illegible]

$$[illegible] = [illegible] \qquad [illegible] = [illegible]$$

[illegible]

$$[illegible] \ldots \frac{\partial S}{\partial x_n} dx_n = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial S}{\partial x_k} dx_k,$$

$$[illegible] \ldots \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial U}{\partial x_k} dx_k,$$

$$[illegible] \ldots \frac{\partial v}{\partial x_n} dx_n = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial v}{\partial x_k} dx_k,$$

[illegible]

$$[illegible] \; \vartheta \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial S}{\partial x_k} dx_k$$

$$[illegible] \; \vartheta \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial S}{\partial x_k} dx_k - p \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial v}{dx_k} dx_k,$$

$$[illegible] \; p \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial v}{\partial x_k} dx_k$$

[illegible] zurückzuführen, sobald [illegible] gewählten Paare von Variabeln [illegible]

[illegible] Gleichungen beziehen sich nur auf [illegible] Wie aber unter Umständen nur eine [illegible] welche man als anderen be- [illegible] mehr als zwei Grössen [illegible] immer auf die [illegible] zurückzugehen. Jede der darin [illegible] kann eine Function dieser [illegible] so können wir

die thermodynamischen Gleichungen. Aus der zweiten Gleichung würde beispielsweise folgen, wenn die sämmtlichen x wirklich von einander unabhängig sind,

$$129) \quad \frac{\partial U}{\partial x_a} = J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_a} - p \frac{\partial v}{\partial x_a}, \quad a = 1, 2, \ldots, n,$$

was n Gleichungen ergiebt, aus denen dann weiter resultirt:

$$130) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x_a \partial x_b} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_b \partial x_a}.$$

Im Wesentlichen bleibt also alles ungeändert, nur die Zahl der Gleichungen vermehrt sich entsprechend der Zahl der unabhängigen Variabeln. Sind die x nicht alle von einander unabhängig, sondern durch Gleichungen von der Form

$$f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0, \quad f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0, \ldots, \quad f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0$$

verbunden, so hat man zuvörderst mit Hülfe der Beziehungen

$$\begin{aligned} &\frac{\partial f_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial f_1}{\partial x_n} dx_n = 0, \\ &\frac{\partial f_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial f_2}{\partial x_n} dx_n = 0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\frac{\partial f_i}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_i}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial f_i}{\partial x_n} dx_n = 0 \end{aligned}$$

i der Grössen $dx_1, dx_2, \ldots, dx_n$ zu berechnen und deren Werthe in die thermodynamischen Gleichungen einzusetzen.

F und Φ sind ebenfalls als Functionen der $x_1, x_2, \ldots, x_n$ anzusehen.

20. Graphische Darstellungen in der Thermodynamik.

Neben den analytischen Methoden in der Thermodynamik werden auch geometrische Versinnbildlichungen zur Anwendung gebracht. Wir verdanken ihre genaue Ausbildung insbesondere dem schon so oft genannten amerikanischen Forscher Gibbs.

Da wir jede der in Frage kommenden Grössen durch zwei Grössen auszudrücken vermögen, so haben wir es immer mit Gleichungen zwischen drei Grössen zu thun. Die allgemeinste Versinnbildlichung findet also durch Flächen statt. Wir nennen diese Flächen allgemein **thermodynamische Flächen** und specialisiren sie durch Hinzufügung der Grössen, auf die sie sich beziehen, z. B. thermodynamische

[illegible] Energie, Entropie [illegible] die [illegible] Körpers [illegible] Werthe [illegible] Druck-Temperatur-[illegible] dieser Räume [illegible] Um es sich [illegible] giebt es [illegible] Ihre [illegible]

[illegible]

[illegible] Temperatur, Energie, Entropie, Potentia [illegible]

[illegible] die Wissenschaft [illegible] diejenigen, bei welchen [illegible] Paare unabhängiger [illegible] die allgemeine Zustands[illegible] zuziehen können.

[illegible] Körper genau und [illegible] für Stücke hat [illegible] lassen. Ferner [illegible] Nullwerth erfahrungs[illegible] den Druck der [illegible] die Temperatur Null [illegible] angeben. Energie [illegible] willkürlichen Werthen [illegible] nur in ihren Differenzen [illegible] da es sich immer [illegible] darum auch von [illegible] sprechen, factisch [illegible] endliche Werthe für die Variabeln [illegible] von gar keiner Bedeutung ist.

Wir wollen einige dieser Flächen genauer betrachten, vortheilhaft bezeichnen wir die Flächen durch ihre Variabeln, z. B. $pv\vartheta$-Fläche, [illegible] maassgebend sind selbstverständlich die Lehren der Flächentheorie und die thermodynamischen Beziehungen. Das [illegible] denken wir uns immer so, dass zwei Axen horizontal (z. B. eine nach [illegible] nach rechts) laufen, die dritte vertical nach oben [illegible] Bezeichnung der Fläche sollen die beiden ersten [illegible] horizontalen Axen festsetzen, der dritte Buchstabe [illegible] verticale Axe.

Fläche $= p v \vartheta$. Diese Fläche ist also die Zustandsfläche. Denken wir uns ihre Gleichung in der Form $\vartheta = f(p, v)$, und setzen die reciproken Werthe des Spannungscoëfficienten und des Ausdehnungscoëfficienten gleich α und β, so sind die Richtungscosinus λ, μ, ν der Normale für jeden Punkt p, v, ϑ:

$$\lambda = \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}}, \quad \mu = \frac{\beta}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}}, \quad \nu = \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}},$$

also umgekehrt

$$\alpha = \frac{\lambda}{\nu}, \quad \beta = \frac{\mu}{\nu}$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{\cos(n, \vartheta)}{\cos(n, p)}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\cos(n, \vartheta)}{\cos(n, v)},$$

wo n die Normale an der Stelle $p v \vartheta$ ist. Bezeichnen wir die Neigungswinkel der Tangentialebene an der Stelle $p v \vartheta$ gegen die Horizontalrichtung in den Verticalebenen $p\vartheta$ und $v\vartheta$ (also die Winkel, welche die Schnittlinien der Tangentialebenen mit den Ebenen $p\vartheta$, $v\vartheta$ gegen die p-Axe bezw. v-Axe bilden) mit φ und χ, so ist hiernach

Spannungscoëfficient $= \cot\varphi$, Ausdehnungscoëfficient $= \cot\chi$,

und die Gleichungen 58), 59) und 61) in Abschnitt 16 ergeben noch:

$$\frac{J c_\vartheta}{\vartheta} = \cot\varphi, \quad \frac{J \gamma_\vartheta}{\vartheta} = -\cot\chi;$$

$$\frac{J(c_p - c_v)}{\vartheta} = \cot\varphi \cot\chi.$$

Die anderen Flächen sind die eigentlich thermodynamischen Flächen, sie sind alle dadurch ausgezeichnet, dass sie durch eine bestimmte Differentialgleichung charakterisirt sind, nämlich die thermodynamische Energiegleichung

$$dU = J\vartheta\, dS - p\, dv,$$

da wir die Differentiale beliebig in andere Differentiale umsetzen können.

Betrachten wir sogleich diejenige Fläche, deren Coordinatendifferentiale in der obigen Gleichung selbst enthalten sind, also Fläche $= v S U$. Nach dem Gleichungssysteme U_1) in Abschnitt 19 wir

$$J\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v,$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S.$$

[illegible] ergiebt sich

$$\vartheta = [illegible], \quad p = -[illegible].$$

Druck und Temperatur erscheinen also als die Tangenten der Neigungswinkel der Tangentialebene an der Volumen-Entropie-Energie-Fläche gegen die Entropie- bezw. Volumenaxe (bis auf die Zeichen!).

Fläche $v \vartheta F$. Das System U_{ϑ} im Abschnitt 19 zeigt, dass hier (bis auf die Zeichen) für die Entropie und den Druck die nämlichen Beziehungen gelten wie oben für Temperatur und Druck, es sind nur Temperatur mit Entropie, Energie mit freier Energie (Potential F) zu vertauschen.

Fläche $p \vartheta \Phi$. Wieder gelten die nämlichen Beziehungen für die Entropie und das Volumen, zu vertauschen sind Temperatur mit Entropie, Druck mit Volumen.

Für die anderen Flächen Analoges abzuleiten, will ich unterlassen, das Vorstehende ist schon das Wichtigste. Es lehrt, dass den Flächen p, v, ϑ; v, S, U; v, ϑ, F; p, ϑ, Φ ganz besondere Bedeutung zukommt.

Noch eine andere Methode der geometrischen Darstellung ist üblich und sehr viel angewendet. Bei dieser Darstellung bedient man sich der Ebene. Man muss dann von den drei Variabeln immer eine constant halten und stellt die Beziehung zwischen den beiden anderen Variabeln durch eine Curve dar. Giebt man den ausgeschiedenen Variabeln andere und andere Werthe, so erhält man andere und andere Curven. So kann man ein ganzes System von Curven construiren, deren jede einem Werth der dritten Variabeln entspricht und die hiernach insgesammt auch die Werthe der dritten Variabeln umfassen. Je nachdem $v, p, \vartheta, U, S, F, \Phi$ constant erhalten wird, hat man Systeme isometrischer, isopiestischer, isothermischer, isoenergischer (auch isodynamischer genannt), isentropischer und [illegible]. Die Coordinaten sind zwei der anderen Variabeln, so [illegible] Verhältnisse, $p\vartheta$ oder pU u. s. f. Hiernach haben wir [illegible] F, Φ, in denen Curvensysteme [illegible] Φ liegen, die für irgend eine andere [illegible] sind. Jede solche Ebene [illegible] Zustände des Körpers, und [illegible] Systems einen be[illegible] die Coordinaten dieses Punktes [illegible] dem diese Curve gerade [illegible]

W[illegible] des Körpers einen Ver[illegible] Zustandsänderung ver[illegible] Es muss [illegible] ...alen. [illegible] die

Variabele, für deren einzelne constante Werthe die Curven gezeichnet sind, heisse z, jeder Curve xy entspricht ein Werth z, wir können kurz sagen, jeder Curve gehört eine Nummer z_1 oder z_2 u. s. f. an. Sind nun die Werthe, welche die Zustandsänderung bedingen,

$$x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; x_3, y_3, z_3; \ldots; x_n, y_n, z_n,$$

so sucht man auf der Curve mit der Nummer z_1 den Punkt mit den Coordinaten x_1, y_1, auf der mit der Nummer z_2 den Punkt mit den Coordinaten $x_2, y_2, \ldots$, auf der mit der Nummer z_n den Punkt mit den Coordinaten x_n, y_n. Verbindet man die so auf den einzelnen Curven erhaltenen Punkte, so repräsentirt die neue Curve den Gang der Zustandsänderung des Körpers, wir sagen kurz den Weg des Körpers.

Da, wenn die xy einmal festgestellt sind, z jede der fünf übrigen Variabeln sein darf, so kann man auf demselben Blatte fünf Curvensysteme der xy verzeichnen; jedes System entspricht einer der fünf übrigen Variabeln, und seine Curven sind nach den Werthen dieser Variabeln zu numeriren, und in jedem Systeme kann der Weg des Körpers verzeichnet werden. Wir haben also auf jedem Blatte ein Coordinatennetz, aber fünf Curvensysteme. Das Blatt bezeichnen wir nach dem Coordinatennetze, z. B. pv-Blatt, vS-Blatt u. s. f., die Curvensysteme nach der Variabeln, die jeder Curve die Nummer verleiht, z. B. ϑ-System, p-System, S-System u. s. f. (d. h. isothermisches, isopiestisches, isentropisches u. s. f. System). Wie jedem Coordinatennetze, also jedem Blatte, d. h. jedem Paare der Variabeln, fünf Curvensysteme zugehören, so gehören zu jeder Variabeln 15 Blätter. Alle isothermischen Curven also sind auf 15 Blättern verzeichnet, ebenso alle isodynamischen u. s. f.

Wir wollen auch hier einige der Curvensysteme betrachten, jedoch nur, um hervorragende Eigenschaften derselben zu ermitteln, ihre Bedeutung und ihr Werth wird wie der der thermodynamischen Flächen später in der Anwendung erst erhellen.

Das Volumen-Druck-Blatt. Isothermisches System der Zustandsgleichung. Die Variabeln sind hier v, p, die Curven sind nach Werthen der ϑ numerirt, das ganze System repräsentirt die Zustandsgleichung des Körpers. Das Coordinatennetz ist ein Druck-Volumennetz. Die erste Curve ist die für den absoluten Nullpunkt der Temperatur, nach oben hin ist die Zahl der Curven nicht begrenzt, da wir für die Temperatur keine Grenze kennen. Da wir ferner keinen Körper kennen, der das Volumen Null hat, so müssen alle diese Curven auf einer Seite der p-Axe liegen, keine Curve kann die Druckaxe schneiden. Drucke Null können wir allerdings mit sehr grosser Annäherung hervorbringen, negative Drucke aber haben nur unter gewissen besonderen Umständen einen Sinn, lassen wir diese ausser Acht, so liegen hiernach alle Curven in einem Quadranten. Die Tangente

der Winkel ihrer Tangenten mit der Druckaxe bestimmen die isothermischen Compressionscoëfficienten. Will man die Ausdehnungscoëfficienten entnehmen, so sucht man auf zwei auf einander folgenden Curven die zu demselben p gehörigen v, die Differenz dieser v dividirt durch die Differenz der Nummern der beiden Curven giebt diesen Coëfficienten. Aehnlich erhält man den Spannungscoëfficienten, indem man auf den auf einander folgenden Curven die p zu demselben v ermittelt und ihre Differenz wieder durch die Differenz der Curvennummern dividirt. Hieraus wieder erhält man mit Hülfe der bereits bekannten Gleichungen c_ϑ, γ_ϑ und $c_p - c_v$.

Wenn wir die Zustandsänderung des Körpers durch Aenderung von p, v und ϑ darstellen, so erhalten wir also dem Vorigen zu Folge eine Curve, welche im Allgemeinen das System schneiden wird. Jeder Punkt dieser Curve ist wieder definirt durch Coordinaten p, v; daraus folgt, dass die äussere Arbeit auf dem Wege der Zustandsänderung, also

$$W = \int p\,d\,v,$$

gleich ist dem Flächenstücke des Blattes, welches zwischen dem Wege, der Volumenaxe und den von den Enden des Weges auf diese Volumenaxe gefällten Lothen liegt. Ist der Weg in sich geschlossen, so ist die äussere Arbeit hiernach gleich dem Flächenstücke, welches von dem Wege eingefasst wird. Diese einfache Darstellung der Arbeit im isothermischen $p\,v$-Systeme ist von grossem Interesse und findet die weitgehendste Anwendung, sie ist schon sehr lange bekannt.

Bezeichnen wir den Anfangswerth der Energie mit S_0, den Endwerth mit S_1, so ist die während eines Vorganges aufgenommene Wärmemenge

$$Q = \int_{S_0}^{S_1} \vartheta\,d\,S = \int_{S_0}^{S_1} \left(\vartheta\,\frac{d\,S}{d\,v}\right) d\,v.$$

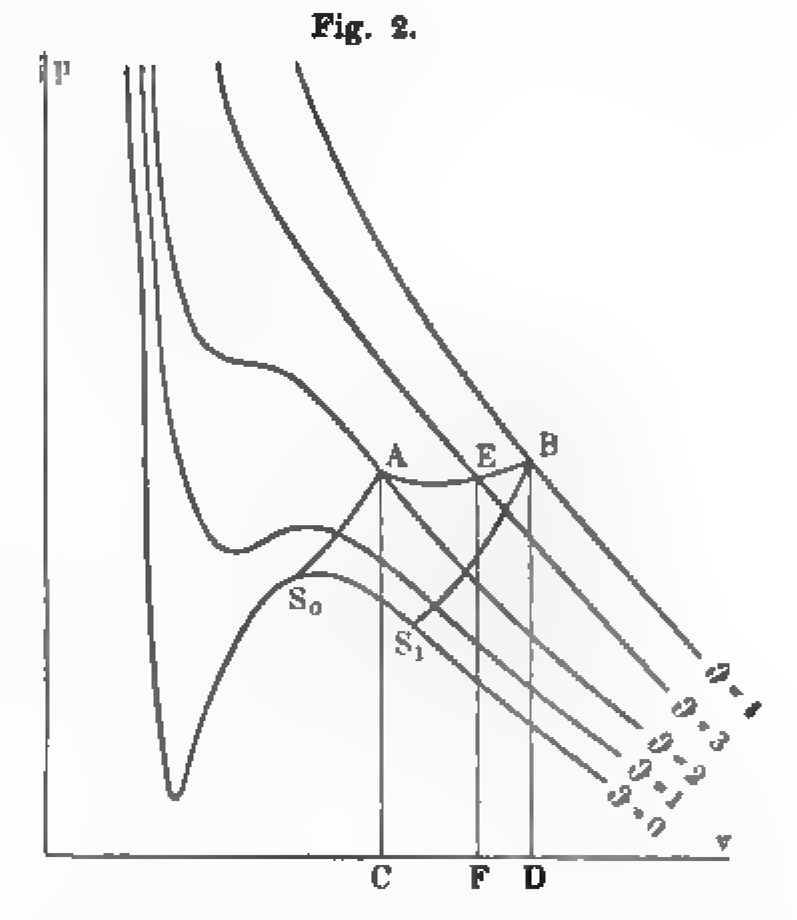
Wir können hiernach aus demselben $p\,v$-Blatte auch die aufgenommene Wärmemenge ableiten. Man zieht die isentropische Linie p, v für den Anfang des Vorganges und ebenso die für das Ende; das Flächenstück, welches zwischen dem Wege, den beiden isentropischen Linien und derjenigen isothermischen Linie $p\,v$ liegt, welche zu $\vartheta = 0$ gehört, stellt die ganze vom Körper während des Vorganges aufgenommene Wärme dar, dabei ist aber statt der Ordinate p jedesmal das zugehörige $\left(\vartheta\,\frac{d\,S}{d\,v}\right)$ zu setzen.

Ich habe diese Verhältnisse in der Fig. 2 für einen erdachten Fall versinnbildlicht. Die Coordinatenaxen sind durch p, v bezeichnet. Die Curven $p\,v$ tragen die Nummern $\vartheta_0 = 0$, $\vartheta_1 = 1$, $\vartheta_2 = 2$, $\vartheta_3 = 3$, $\vartheta_4 = 4$ u. s. f., sollen also gelten für die Temperatur 0^0, 1^0, 2^0, 3^0, 4^0 u. s. f. $A\,B$ ist der Weg des Körpers, $A\,C$ giebt den Anfangs-

druck p_0, BD den Enddruck p_1, EF irgend einen Zwischendruck p, OC ist das Anfangsvolumen v_0, OD das Endvolumen v_1, OF ein Zwischenvolumen v. BS_0 ist die Anfangsisentrope, BS_1 die Endisentrope. Die Arbeit auf dem Wege AB ist gleich der Fläche $ABCD$, die aufgenommene Wärme gleich dem krummlinigen Viereck ABS_0S_1, wobei die Ordinate zu irgend einem Punkte immer gleich der zu diesem Punkte gehörigen Grösse $\vartheta\,\frac{dS}{dv}$ zu setzen ist $\Big[$beispielsweise in E gleich ist $\left(\vartheta\,\frac{dS}{dv}\right)$ für $\vartheta_3, p, v\Big]$.

Da $\int dU = \int J\vartheta\,dS - \int p\,dv$, so giebt die Differenz der beiden Flächenstücke, von denen die eine die Wärme, die andere die Arbeit darstellt, und die so zu berechnen sind wie angegeben, die Aenderung der Energie auf dem Wege. Diese Aenderung ist also in unserem Beispiele Fläche ABS_0S_1 — Fläche $ABCD$. Mit dem isothermischen und isentropischen Systeme des pv-Blattes haben wir also schon alle Beziehungen erhalten, die anderen drei Systeme wollen wir übergehen.

Fig. 2.



Ob ein Flächenstück als positiv oder als negativ zu rechnen ist, hängt von der Festsetzung ab.

Wir rechnen Flächenstücke als positiv, wenn ihre Umgrenzung von links nach rechts umfahren wird, als negativ, wenn das Umgekehrte stattfindet. Also der Integrationsweg soll immer von links nach rechts laufen, wenn es sich um vom Körper geleistete Arbeit oder aufgenommene Wärme handelt, umgekehrt von rechts nach links, wenn der Körper die Arbeit erleidet oder die Wärme abgiebt.

Temperatur-Entropieblatt, isopiestisches System. Wie früher denken wir uns in ein Netzwerk, dessen eine Axe aber jetzt die Temperatur, dessen andere Axe die Entropie darstellt, das Temperatur-Entropiecurvensystem für isopiestische Verhältnisse gezeichnet, die Curven gehören also zu $p_0, p_1, p_2, \ldots$ Sie beginnen mit dem kleinsten

[illegible] betreffenden Körper möglich ist, also meist mit [illegible] ins Unendliche fort. Da es einen absoluten [illegible] Temperatur, wie wir annehmen müssen, giebt, so treffen [illegible] sind Asymptoten zu ihr. Ferner sieht man, [illegible] vorausgegangenen Falle, dass die während eines Vor-[illegible] Wärme gleich ist dem Flächeninhalte der Figur, [illegible] diesen Vorgang darstellenden Wege, der S-Axe und [illegible] dem Anfangs- und Endpunkte des Weges auf diese [illegible] wird, und für jeden geschlossenen Weg gleich ist dem [illegible] Wege eingefassten Flächenstück. Will man die Arbeit er-[illegible] zieht man durch Anfangs- und Endpunkt die isometrischen [illegible] Die Arbeit ist dann gleich dem Flächenstücke zwischen [illegible] Wege, diesen isometrischen Curven und derjenigen isopiestischen [illegible] welche zu $p = 0$ gehört. Die Ordinaten ϑ sind dabei [illegible] $\left(p\,\frac{dv}{dS}\right)$ zu ersetzen.

[illegible] bekommen wir wieder durch Differenz der [illegible] Flächen.

[illegible] $\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p$ haben, so ist die specifische Wärme bei con-[illegible] gleich der Tangente des Neigungswinkels der Curve [illegible] Nummer p an der betreffenden Stelle ϑ, S gegen die Tempe-[illegible] multiplicirt mit der Temperatur.

[illegible] wir in demselben Blatte auch die isometrischen Curven, [illegible] wir die Darstellung für $\frac{c_v}{\vartheta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v$ als Tangente der [illegible] ϑS-Curve für die Nummer v an der betreffenden Stelle [illegible] die Temperaturaxe, multiplicirt mit der Temperatur.

[illegible]-Entropieblatt. Die isothermischen Curven geben [illegible] isopiestischen $\frac{\gamma_p}{\vartheta}$ durch die jeweilige Tangente der Neigung der [illegible] S für ϑ bezw. p gegen die Volumenaxe.

[illegible] der Gleichungen U_1) des Abschnitts 16 haben wir

$$J\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S,$$

$$dW = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv, \qquad dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS.$$

Hiernach ist (abgesehen vom constanten Factor J) die Tempe-[illegible] gleich dem Energieunterschiede an zwei Punkten in Richtung [illegible] Entropieaxe, dividirt durch den Abstand dieser Punkte in gleicher [illegible], und es ist der Druck gleich dem negativen Energieunter-[illegible] zweier Punkte in Richtung der Volumenaxe, dividirt durch den

Abstand der Punkte in der gleichen Richtung. Die Arbeit ist das Product des letztgenannten Betrages mit dem Abstande in der Volumenaxe, die Wärme das Product der erstgenannten Grösse mit dem Abstande in der Entropieaxe. Hieraus geht noch hervor: Zeichnet man in demselben Blatte die isenergischen (isodynamischen) Curven, so schneiden sich alle zur Volumenaxe Parallelen in Stücke, welche dem Drucke, und alle zur Entropieaxe Parallelen in Stücke, welche der Temperatur umgekehrt proportional sind. Ferner ist die Arbeit längs eines Weges gleich dem Drucke, multiplicirt mit der Projection des Weges auf die Volumenaxe, und die Wärme gleich der Temperatur, multiplicirt mit der Projection des Weges auf die Entropieaxe. Dass man diese beiden Grössen auch durch Flächenstücke darstellen kann, ist selbstverständlich.

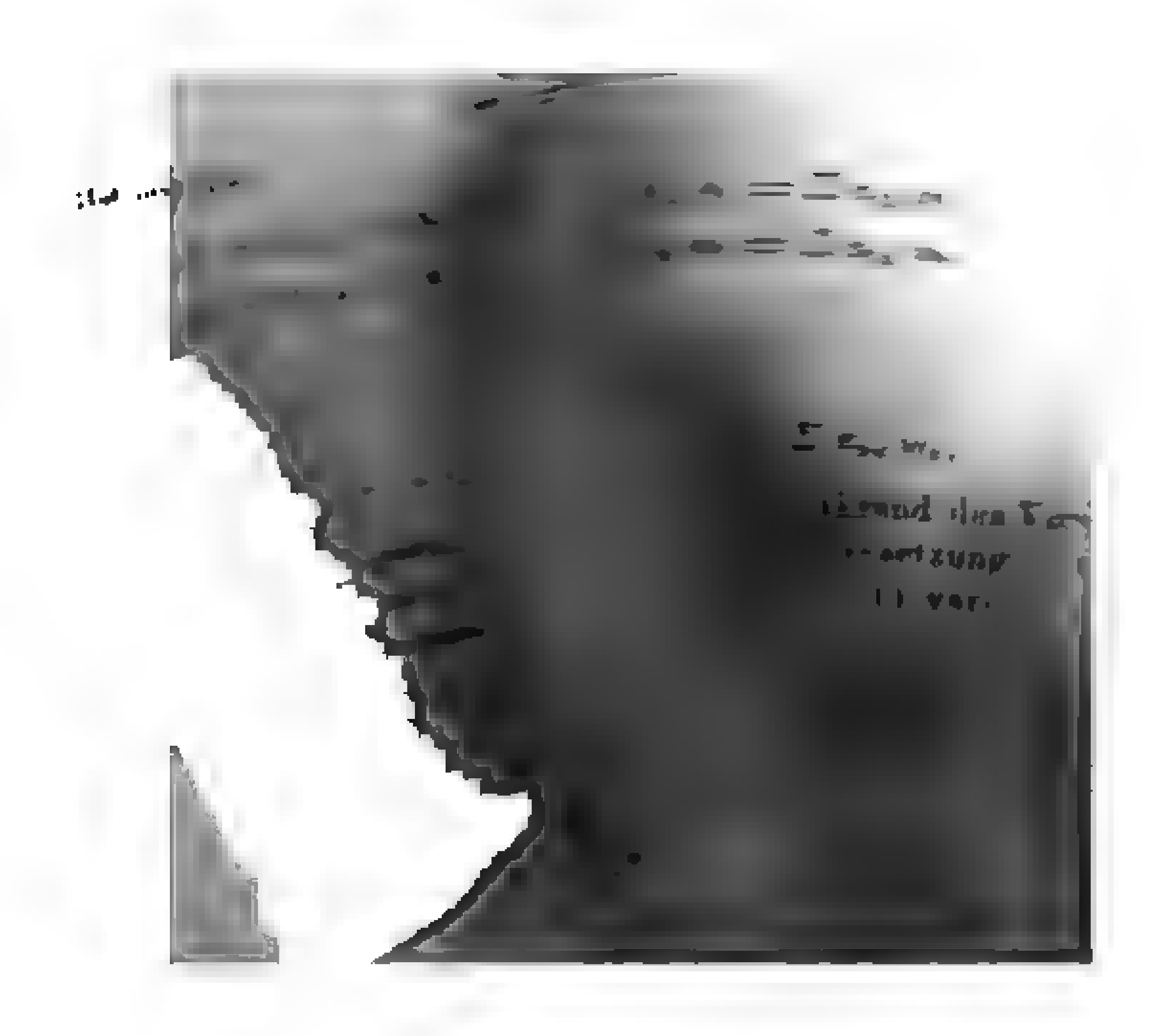
Dem Vorstehenden genau entsprechende Betrachtungen lassen sich für das Volumen-Temperaturblatt und das Druck-Temperaturblatt anstellen, wenn man in ihnen die Energie durch das Potential F bezw. das Potential Φ ersetzt, in beiden Fällen vertritt die Temperatur die Stelle der Entropie, im zweiten auch noch der Druck die des Volumens. Das mag genügen, um die Wege klarzulegen, welche bei solchen geometrischen Versinnbildlichungen zu verfolgen sind.

21. Zusammengesetzte Systeme.

Wenn ein System aus mehreren Systemen zusammengesetzt ist, beziehen sich die Fundamentalgleichungen der Thermodynamik auf alle Systeme insgesammt. Demnach scheint es, als ob man dann nicht genügend Gleichungen hätte, um den Zustand der einzelnen Theile für sich zu studiren. Indessen finden dann immer Bedingungen statt, welche neue Gleichungen ergeben.

Eine der gewöhnlichsten Bedingungen ist die, dass die Masse des ganzen Systems ungeändert bleiben soll, indem, wenn ein Theil an Masse zunimmt, andere Theile an Masse entsprechend abnehmen. Diese Bedingung kann sich dahin erweitern, dass nicht allein die Gesammtmasse erhalten bleiben soll, sondern auch die Massen gewisser mechanisch oder chemisch definirter Aggregate keine Veränderung erfahren sollen, so beispielsweise, wenn ein System aus chemisch differenten Substanzen besteht und der Vorgang chemische Umsetzungen zwischen ihnen, und nur zwischen ihnen, betrifft, bleiben jedenfalls die Massen der in diesen Substanzen vorhandenen Elemente jede für sich erhalten. Hier haben wir zunächst nur einige allgemeine Betrachtungen anzustellen.

Es sei die Masse des ganzen Systems M, die Massen der einzelnen, bestimmt zu definirenden, homogenen Theile seien M_1, M_2, ..., M_n, so dass



11)
$$\begin{aligned}
\delta M_1 &= \Sigma\, m_k\, \delta\, \alpha_{1k},\\
\delta M_2 &= \Sigma\, m_k\, \delta\, \alpha_{2k},\\
&\cdots\cdots\\
\delta M_n &= \Sigma\, m_k\, \delta\, \alpha_{nk},
\end{aligned}$$

wodurch die Variationen der M bestimmt sind. Die $\delta\alpha$ können aber nicht alle unabhängig von einander sein, denn da wir n Grössen M, aber nur i Grössen m haben, lassen sich die m aus den vorigen linearen Gleichungen unter 10) nicht bestimmen, wenn nicht zwischen den α die erforderliche Zahl $(n - i)$ Relationen stattfinden.

Man kann die Verhältnisse auch noch von einem anderen Gesichtspunkte betrachten. Ist zu irgend einem Momente während des Vorganges die Masse m_1 in der Masse M_1 mit der Menge μ_{11}, in der M_2 mit der Menge $\mu_{12}, \ldots$, in der M_n mit der Menge μ_{1n} enthalten, gelten entsprechende Festsetzungen für die anderen Massen m, so haben wir auch

12)
$$\begin{aligned}
m_1 &= \mu_{11} + \mu_{12} + \cdots + \mu_{1n} = \Sigma\, \mu_{1k},\\
m_2 &= \mu_{21} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{2n} = \Sigma\, \mu_{2k},\\
&\cdots\cdots\\
m_i &= \mu_{i1} + \mu_{i2} + \cdots + \mu_{in} = \Sigma\, \mu_{ik},
\end{aligned}$$

somit

13)
$$\begin{aligned}
0 &= \delta\mu_{11} + \delta\mu_{12} + \cdots + \delta\mu_{1n} = \Sigma\, \delta\, \mu_{1k},\\
0 &= \delta\mu_{21} + \delta\mu_{22} + \cdots + \delta\mu_{2n} = \Sigma\, \delta\, \mu_{2k},\\
&\cdots\cdots\\
0 &= \delta\mu_{i1} + \delta\mu_{i2} + \cdots + \delta\mu_{in} = \Sigma\, \delta\, \mu_{ik}.
\end{aligned}$$

Zugleich haben wir

14)
$$\begin{aligned}
M_1 &= \mu_{11} + \mu_{21} + \cdots + \mu_{i1},\\
M_2 &= \mu_{12} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{i2},\\
&\cdots\cdots\\
M_n &= \mu_{1n} + \mu_{2n} + \cdots + \mu_{in},
\end{aligned}$$

… dem Gleichungssysteme 10) entspricht.

… von Bedingungsgleichungen aus der
… mit der Art des Vorganges rührt

[illegible] Ihm zufolge heisst auch jeder Bestandtheil M des [illegible] des Systems. Der Name scheint nicht glücklich [illegible] wir nur von den Phasen eines Vorganges sprechen, aber [illegible] jeden Theil der ihn besonders betreffende Vorgang, [illegible] der Name nicht ungerechtfertigt scheinen.

[illegible] Energiegleichungen betrifft, so giebt [illegible] wenn wieder dQ die vom System auf- [illegible] bezeichnet,

$$[illegible] = \Sigma d M_k U_k - \Sigma M_k d W_k.$$

[illegible] der Anwendung des zweiten Satzes der Thermo- [illegible] dass, wenn Gleichgewicht bestehen soll, dieses [illegible] in jedem Theile für sich Gleichgewicht vor- [illegible] für jeden Theil für sich alle Gleichungen, [illegible] namentlich ist also

$$
(\mathrm{C})\left\{
\begin{aligned}
J\,d S_1 &= \frac{d U_1 + d W_1}{\vartheta_1},\\
J\,d S_2 &= \frac{d U_2 + d W_2}{\vartheta_2},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
J\,d S_n &= \frac{d U_n + d W_n}{\vartheta_n}.
\end{aligned}
\right.
$$

[illegible] haben wir

$$[illegible] M d S = \Sigma M_k d S_k + \Sigma S_k d M_k,$$

[illegible]

$$[illegible] = \sum M_k \frac{d U_k + d W_k}{\vartheta_k} + \Sigma S_k d M_k.$$

[illegible] Weitere hängt von den besonderen Vorgängen ab und den [illegible] Bedingungen, mit denen man es zu thun hat. Die Kunst [illegible] von Problemen besteht aber darin, in den Gleichungen [illegible] von einander unabhängige Differentiale zurückzuführen; ist [illegible] so besteht eine solche Gleichung aus Gliedern, die mit [illegible] unabhängigen Differentialen multiplicirt sind; da dann [illegible] Null sein müssen, so zerfällt sie in so [illegible] unabhängige Differentiale da waren.

[illegible] Capitels einige all- [illegible]

[illegible] lassen sich für ganze System- [illegible] in Einzelgleichungen, [illegible] auch einen Sinn und

von ihnen geht man sogar aus. Es fragt sich, wie sich das mit den anderen Beziehungen verhält. Am wichtigsten scheint es, zu entscheiden, wie sich das mit der Zustandsgleichung verhält; hat ein Körper für alle drei Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) eine Zustandsgleichung? giebt es also eine Gleichung, die einen Körper, je nach den Werthen der p, v, ϑ als fest, flüssig oder gasförmig darstellt? Wir wissen das nicht, wir können es wohl vermuthen, dürfen es aber nicht behaupten. Nur so viel ist erkannt worden, dass beim Uebergange vom Gaszustande in den flüssigen Zustand die Zustandsgleichung zunächst erhalten bleibt; wie weit sie aber nachher noch gilt, ob es nicht etwa stets zwei Gleichungen sind, die sich nur in den Grenzwerthen begegnen, das ist uns noch verborgen. Noch viel weniger ist uns von dem Verhalten der Zustandsgleichung beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand bekannt, hier kennen wir nicht einmal irgend eine Gleichung, die dabei erhalten bleibt.

Die graphischen Darstellungen lassen sich daher auf Grund von Formeln nur für Gase und Flüssigkeiten zusammenfassen, wobei für letztere die Curven- bezw. Flächenfortsetzungen nur wenig über die Uebergangsstelle hinaus bekannt sind.

Was die Darstellungen der anderen Variabelngruppen für zusammengesetzte Körper betrifft, so können wir sie für jeden Theil, und zwar durch die unmittelbar gegebenen Werthe, bewirken. Kennt man aber die Darstellungen für die Componenten des zusammengesetzten Systems, so kann man daraus die Darstellung für das System selbst ableiten. Da nämlich, wie aus den Gleichungen A) erhellt, Volumen, Energie, Entropie, also auch Potentiale des Aggregates sich aus den entsprechenden Grössen der Componenten nach dem Schwerpunktssatze berechnen, so findet man offenbar für jede Gruppe von drei Variabeln Punkte der darstellenden Fläche für das Aggregat, wenn man auf den entsprechenden Flächen der Componenten jeden Punkt mit der Masse der Componente behaftet denkt und nun den Schwerpunkt dieser Punkte ermittelt, seine Coordinaten sind die Coordinaten des Punktes der darstellenden Fläche für das Aggregat. Besteht z. B. das Aggregat aus vier Componenten mit den Massen M_1, M_2, M_3, M_4, sind für diese vier Componenten die thermodynamischen Flächen $v\,S\,U$ bekannt, so greifen wir auf jeder dieser Flächen einen Punkt heraus (die herausgegriffenen Punkte müssen sich natürlich entsprechen) und denken uns in ihm die Masse M_1 bezw. M_2 bezw. M_3 bezw. M_4 concentrirt. Da die Coordinaten sind:

$$v_1,\ S_1,\ U_1;\quad v_2,\ S_2,\ U_2;\quad v_3,\ S_3,\ U_3;\quad v_4,\ S_4,\ U_4,$$

die Coordinaten des Schwerpunktes dieser vier Punkte

$$\frac{\ldots + M_2 v_2 + M_3 v_3 + M_4 v_4}{\ldots + M_2 + M_3 + M_4},$$

$$\eta = \frac{M_1 S_1 + M_2 S_2 + M_3 S_3 + M_4 S_4}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4}.$$

$$\zeta = \frac{M_1 U_1 + M_2 U_2 + M_3 U_3 + M_4 U_4}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4}.$$

Das sind aber gerade die entsprechenden Werthe der Variabeln für das Aggregat, also ist der Schwerpunkt jener vier Punkte ein Punkt der zusammengesetzten Fläche des Aggregats. So kann man diese Fläche durch die Punkte der Flächen der Componenten Punkt für Punkt construiren, wobei man nöthigenfalls von den graphischen Methoden der Schwerpunktsconstruction Gebrauch macht.

Fünftes Capitel.

Zustandsgleichung und Kinetik der idealen Gase.

---

22. Die Zustandsgleichung idealer Gase.

Unter idealen Gasen versteht man Gase, zwischen deren Molekeln keinerlei Beziehungen stattfinden, ausser dass sie etwa bei dem Hin- und Herbewegen gegen einander stossen könnten. Da es dann auch keinen Sinn hat, Potentialfunctionen anzunehmen, so fallen in den Zustandsgleichungen alle Glieder fort, welche p nicht enthalten und sich nicht auf die Wirkung der Umhüllung beziehen oder auf die Zusammenstösse zwischen den Molekeln und Atomen sowie auf die Wirkungen zwischen den Atomen im Molekel.

Sehen wir zunächst von den Wirkungen der Umhüllung und der Atome sowie von den Zusammenstössen ab, und bezeichnen für diesen Fall $\frac{2}{3} R_1$ mit R, so bleibt in allen Fällen

$$1) \qquad pv = R\vartheta.$$

Die Gleichung heisst die Boyle-(Mariotte-)Gay-Lussac'sche Zustandsgleichung der idealen Gase, und sie ist die erste, die man als solche kennen gelernt hat, nachdem man sie für isothermische Vorgänge lange unter der ihr zuerst von Boyle (1660 bis 1668), dann von Mariotte (1676) allein gegebenen Form

$$2) \qquad pv = Const$$

zur Anwendung gebracht hatte. Die Vervollständigung durch Ersetzung der Constante durch ein der Temperatur proportionales Glied rührt von Gay-Lussac her. Zu der Zeit nun, da Gay-Lussac diese Vervollständigung gab, war von der absoluten Temperatur noch ga[illegible]cht die Rede, man kannte nur die conventionell definirte Tempe[illegible]la, demgemäss hat auch die vorstehende Gleichung bei ihm [illegible]uzugeben ist.

[illegible]r eines Gases mittelst eines beliebigen [illegible] als solche mit t. Sind nun t_0, t_1

zwei so bestimmte Temperaturen eines Gases, v_0, v_1 die zugehörigen Volumina bei gleichem Druck, so besteht das Wesentliche der Gay-Lussac'schen Entdeckung darin, dass

$$3)\quad \frac{v_1}{v_0} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}$$

ist, woselbst α eine Constante ist und für alle Gase fast denselben Werth hat, wenn dieselbe Temperaturscala der Temperaturmessung zu Grunde gelegt wird. Wir hätten hiernach

$$4)\quad \frac{p\, v_1}{p\, v_0} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_0}.$$

Wird ein Thermometer nach Celsius zur Messung benutzt, so ist nach Gay-Lussac und Anderen

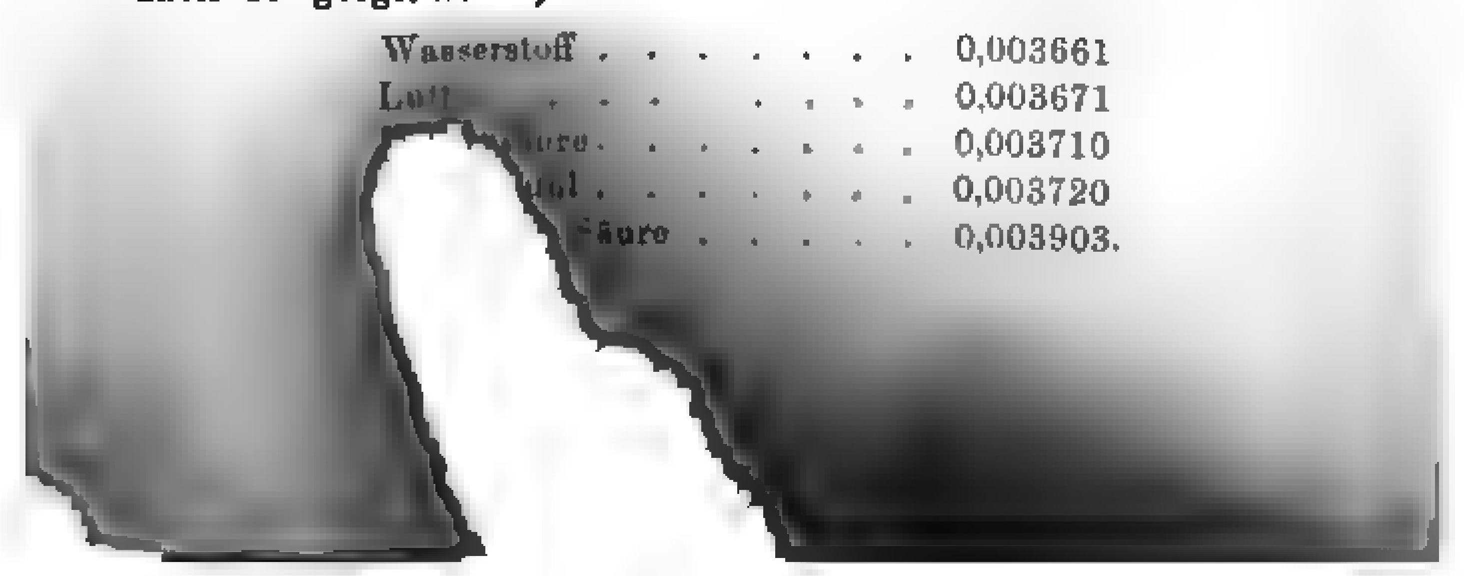
$$5)\quad \alpha = \frac{1}{273},$$

somit in der Celsius-Temperaturscala

$$6)\quad \vartheta = 273 + t.$$

Das heisst, die absolute Temperatur, gemessen in Celsiusgraden, ist gleich der am Celsiusthermometer abgelesenen Temperatur, vermehrt um 273, man hätte also zu der Temperatur in Centigraden nur 273 zu addiren, um die absolute Temperatur in Centigraden zu erhalten. Zweitens ergiebt sich: der Nullpunkt der absoluten Temperatur liegt bei — 273 des Celsiusthermometers, Körper, welche eine Temperatur von — 273 Centigraden aufweisen, sind also auf den Nullpunkt der thermokinetisch definirten Temperatur gelangt; deren Molekel führen keine Wärmebewegung mehr aus.

Hiernach scheint die Frage der thermokinetischen Temperaturscala und des absoluten Nullpunktes der Wärme gelöst. Allein es ist zu beachten, dass erstens die Grösse α keineswegs bei allen Gasen genau den gleichen Werth hat, Erfahrungen, die nunmehr in hinreichender Fülle zur Verfügung stehen, thun zweifellos dar, dass diese Grösse je nach der Natur des Gases andere und andere Werthe besitzt. Offenbar bedeutet α das Verhältniss, in welchem sich ein Gas für eine Temperaturerhöhung um 1° ausdehnt, es ist der Ausdehnungscoëfficient. Dieser aber ist beispielsweise bei dem gewöhnlichen Drucke einer Atmosphäre (760 mm Barometerstand bei 0° C. im Meeresspiegel und unter 45° geogr. Breite) für



Wasserstoff	0,003661
Luft	0,003671
[illegible]ure	0,003710
[illegible]ol	0,003720
[illegible]säure	0,003903.

Der Coëfficient α ist auch nicht einmal für ein und dasselbe Gas eine Constante, er hängt sowohl vom Druck, unter dem das Gas steht, als auch von der Temperatur ab. Kurz, wir kennen kein Gas, für welches α einen bestimmten unveränderlichen Zahlenwerth besässe, und damit verliert die Gleichung

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha} + t$$

ihren physikalischen Werth. Man kann von ihr angenähert Gebrauch machen, aber es ist nicht zulässig, aus ihr physikalische Schlüsse zu ziehen, namentlich auch nicht einen solchen Schluss wie den, dass der absolute Nullpunkt der fühlbaren Wärme eines Körpers bei — 273° C. liegt.

Es kommt noch eines dazu; selbst bei idealen Gasen wird es nicht angängig sein, von den Wirkungen innerhalb der Molekeln, zwischen den Atomen, abzusehen, denn wir wüssten sonst kaum, wie diese Gase chemisch zusammengehalten werden, sie müssten sich in ein Gemisch von Einzelatomen auflösen. Nun können wir uns wohl Gase vorstellen, welche aus einzelnen Atomen bestehen, es wäre auch zweckmässig, sie insbesondere ideale Gase zu nennen und für diese Gase würde auch, von Stössen zwischen den Atomen abgesehen, die vorstehende Beziehung einen Sinn haben. Praktische Bedeutung hat das aber nicht, weil solche ideale Gase nicht bekannt sind. Gäbe es ein solches Gas, so wäre es vorzüglich geeignet, um durch seine Ausdehnung absolute Temperaturen nach der thermokinetischen Definition zu messen.

In der Zustandsgleichung bedeutete v das Volumen der Masseneinheit des betreffenden Gases, das specifische Volumen. Haben zwei Gase gleichen Druck und gleiche Temperatur, so verhalten sich ihre specifischen Volumina wie ihre Constanten R. Ist hiernach die Constante des einen Gases R, die des anderen R', sind die Volumina v, bezw. v', so wird

7) $$R' = R\frac{v'}{v} = R\frac{\varrho}{\varrho'},$$

$\frac{\varrho'}{\varrho}$ nennen wir die specifische Dichte des zweiten Gases, bezogen auf die Dichte des ersten Gases bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, setzen wir

8) $$d' = \frac{\varrho'}{\varrho},$$

so wird

9) $$R' = \frac{R}{d'}$$

und indem wir unter (R) überhaupt eine Constante, die für alle Gase denselben Werth hat, und unter d die specifische Dichte eines Gases

verstehen, wird

$$10)\qquad p\,v = \frac{(R)}{d}\,\vartheta.$$

(R) ist der Werth der Constante für ein Gas, in dessen Dichte als Einheit die Dichten der anderen Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur ausgedrückt werden.

Die Gleichung lässt sich noch anders ausdrücken, wenn man den Begriff des Molekulargewichtes einführt. Bekanntlich geschehen alle chemischen Reactionen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, und wenn sich Elemente in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden, wie beispielsweise Sauerstoff und Wasserstoff in zwei Gewichtsverhältnissen zu Wasser und zu Wasserstoffsuperoxyd, so stehen diese Verhältnisse zu einander immer in dem Verhältnisse rationaler, meist einfacher Zahlen.

Man spricht darum bei den Elementen von ihren Verbindungsgewichten, die für sie charakteristisch und in allen Verbindungen, die sie mit einander eingehen, selbst oder mit rationalen Zahlen multiplicirt, maassgebend sind. Um zu bestimmten Beträgen für sie zu gelangen, bemisst man diese Gewichte nach dem Verbindungsgewicht mit einem Element, wofür man in der Regel Wasserstoff nimmt, und nennt insbesondere das kleinste Gewicht eines Elementes, welches sich mit einer Masseneinheit dieses Hauptelementes (Wasserstoff) verbindet, dessen eigentliches Verbindungsgewicht; alle anderen Verbindungsgewichte des Elementes sind also rationale Vielfache dieses einen Verbindungsgewichtes. Was für die Elemente gilt, besteht gleicher Weise für die zusammengesetzten Körper; deren Verbindungsgewicht ist die Summe der Verbindungsgewichte aller in ihnen vertretenen Elemente, jedes von diesen so oft gerechnet, als es in ihnen enthalten ist, z. B. Wasserstoff in Wasser, welches die Formel H_2O hat, zweimal, und alle anderen Verbindungsgewichte sind wieder rationale Vielfache dieses Verbindungsgewichtes.

Nun hat die Erfahrung gelehrt, dass Körper im gasförmigen Zustande sich nicht allein nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, sondern auch nach bestimmten Volumenverhältnissen verbinden, wobei — weil das Volumen eines Gases stark von Temperatur und Druck abhängt — anzunehmen ist, bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke. Man kann also nicht allein von Verbindungsgewichten der Gase, sondern auch von Verbindungsvolumina sprechen, und da dem Obigen zufolge die in gleichen Volumina (bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur) enthaltene Anzahl von Verbindungsgewichten der verschiedenen Körper in rationalen Verhältnissen zu einander stehen, kann man umgekehrt die Verbindungsgewichte, die ja für jedes Element einer Zahl rational proportional sind, so definiren, dass jene Verhältnisse für alle Gase gleich werden, etwa gleich 1.

Die so definirten Verbindungsgewichte nennt man die Molekulargewichte der Körper. Und nun lautet der Ausdruck der vorstehend angegebenen Erfahrung:

Im gasförmigen Zustande enthalten (unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur) gleiche Volumina aller Körper gleich viele Molekulargewichte (Gesetz von Avogadro), oder:

Die Massen gleicher Volumina gasförmiger Körper stehen zu einander im Verhältniss der Molekulargewichte.

Da diese Massen auch im Verhältnisse der Dichten zu einander stehen, so folgt noch:

Die Dichten der Körper im gasförmigen Zustande bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke stehen zu einander im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte.

Man kann hiernach bei Gasen immer Molekulargewicht und Dichte mit einander vertauschen.

Dabei ist zu beachten, dass das Molekulargewicht einer Verbindung selbst so gross ist wie die Summe der Molekulargewichte der in der Verbindung vertretenen Elemente.

Wählt man die Dichte eines Gases, z. B. von Wasserstoff, als Maass der Dichte aller anderen Gase und ebenso das Molekulargewicht dieses Gases als Maass der Molekulargewichte aller anderen Gase, so sind die Molekulargewichte dieselben Vielfachen des Molekulargewichtes dieses einen Gases, wie die Dichten von der Dichte dieses einen Gases. Sei die Dichte dieses einen Gases Δ, das Molekulargewicht m_0. Sind dann die Dichten aller anderen Gase

$$a_1 \Delta,\ a_2 \Delta,\ a_3 \Delta,\ \ldots,\ a_n \Delta,$$

so sind die Molekulargewichte

$$a_1 m_0,\ a_2 m_0,\ a_3 m_0,\ \ldots,\ a_n m_0.$$

Also ist allgemein die Dichte d eines Körpers im gasförmigen Zustand bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur und das Molekulargewicht m

11) $$d = a\Delta, \qquad m = a m_0,$$

somit auch

12) $$d = \Delta \frac{m}{m_0}$$

und gemäss 11)

13) $$p v = \frac{(R)}{\Delta} \frac{m_0}{m} \vartheta.$$

Hierin ist aber $(R)\frac{m_0}{\Delta}$ eine für alle Gase gleiche Constante, nennen wir diese $\bar{R}$, so wird

14₁) $$p\,v = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta,$$

und

15) $$(R) = \frac{\overline{R}\,\Delta}{m_0}.$$

Setzen wir noch

16) $$m\,v = \mathfrak{v},$$

so heisst $\mathfrak{v}$ das Molekularvolumen und ist bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur für alle Gase gleich. Wir haben aber

14₂) $$p\,\mathfrak{v} = \overline{R}\,\vartheta,$$

worin der Avogadro'sche Satz also einbegriffen ist.

Die Gleichungen gelten für jedes beliebige Gas; wenden wir sie auf dasjenige Gas an, dessen Dichte Δ und dessen Molekulargewicht m_0 sein sollte, und bezeichnen das specifische Volumen dieses Gases bei dem Drucke p und der Temperatur ϑ durch v_0, so wird für dieses Gas

$$p\,v_0 = \frac{\overline{R}}{m_0}\,\vartheta.$$

Daraus können wir $\overline{R}$ berechnen, nämlich:

17₁) $$\overline{R} = \frac{p\,v_0\,m_0}{\vartheta}.$$

Welches Gas wir als dieses ausgezeichnete Gas wählen, ist gleichgültig. Benutzt man hierfür, wie dieses meist geschieht, Wasserstoff, so ist also v_0 das specifische Volumen des Wasserstoffs beim Drucke p und der Temperatur ϑ. Für m_0 kann man eine beliebige Zahl ansetzen. Gewisse Erscheinungen in der Chemie haben dazu geführt, $m_0 = 2$ anzusetzen, weil dann die kleinste Menge Wasserstoff, welche sich mit irgend einem Elemente verbinden kann, das Atomgewicht des Wasserstoffs, mit dem man die Atomgewichte aller anderen Elemente misst, gleich 1 wird. Die physikalische Bedeutung dieser Annahme werden wir später kennen lernen. Es wird aber

17₂) $$\overline{R} = \frac{2\,p\,v_0}{\vartheta}.$$

Wir müssen nun von einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur ausgehen. Es ist üblich, hinsichtlich des Druckes von dem normalen Drucke einer Atmosphäre, hinsichtlich der Temperatur von der Temperatur des unter diesem normalen Drucke schmelzenden Eises auszugehen, also von $\vartheta = 273$, wenn die Temperatur nach Centigraden des Celsiusthermometers gemessen wird. Bezeichnen wir noch den normalen Druck einer Atmosphäre mit P, so wäre

$$\overline{R} = \frac{2\,P\,v_0}{273}.$$

Für den normalen Druck einer Atmosphäre hat man denjenigen festgesetzt, welchen der Druck einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt, 76 cm Höhe und 0^0 Temperatur der Celsiusscala unter 45^0 geographischer Breite im Meeresspiegel auf ihre Unterlage in Folge der Schwerkraft ausübt. Für jede andere geographische Breite φ, jede andere Meereshöhe H, ist der durch eine Quecksilbersäule von der Länge h in Centimeter und der Temperatur $273 + t^0$ dargestellte Druck p gleich

$$18)\quad p = \frac{P}{1 + \beta_q t} \frac{h}{76} (1 - 0{,}00257 \cos 2\varphi) \left(1 - 0{,}000021 \frac{H}{10000}\right),$$

woselbst β_q den thermischen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers bedeutet.

Setzt man $P = 1$, so misst man alle Drucke in Einheiten des oben definirten normalen Atmosphärendruckes; macht man auch noch $v_0 = 1$, so misst man alle Dichten durch die Dichte des Wasserstoffs bei diesem normalen Drucke und der Temperatur des schmelzenden Eises. Für diesen Fall ist

$$17_3)\quad \overline{R} = \frac{2}{273} = 0{,}007326,$$

$$19)\quad (R) = 0{,}003663.$$

Will man sich aber der in der Physik üblichen absoluten Einheiten bedienen, also alles auf die Einheiten Gramm, Centimeter, Secunde zurückführen, so ist zunächst P zu berechnen. Der Definition zufolge haben wir

$$20)\quad P = 76\, \delta_0\, g_{45^0};$$

darin ist δ_0 die Dichte des Quecksilbers bei 0^0 und gleich der Masse von 1 ccm Quecksilber bei 0^0, nämlich

$$\delta_0 = 13{,}5956 \text{ Gramm},$$

g_{45^0} ist die beschleunigende Kraft der Schwere unter 45^0 geographischer Breite in Meereshöhe und gleich

$$21)\quad g_{45^0} = 980{,}5966 \frac{cm}{sec^2}.$$

Hiernach wird

$$22)\quad P = 1013217 \frac{g}{cm\, sec^2}.$$

v_0 ist das Reciproke des Gewichtes in Gramm eines Cubikcentimeters Wasserstoff bei diesem Drucke P und bei 0^0. Dieses Gewicht beträgt 0,000089551 Gramm, also ist

$$v_0 = 11166{,}82 \text{ ccm}.$$

Hiernach wird

$$23)\quad \overline{R} = 82889600 \text{ Gramm} \left(\frac{\text{Centimeter}}{\text{Secunde}}\right)^2 \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Temperatur}}$$

und nach 15)

$$24) \qquad (R) = 3702{,}88 \, \frac{(\text{Gramm})^2}{\text{Centimeter (Secunde)}^2} \, \frac{1}{\text{Temperatur}} \, .$$

Je nachdem man sich der Zahlenwerthe 18), 19) oder 23), 24) für die Constanten $\overline{R}$, (R) bedient, hat man p in Einheiten des Normaldruckes, v in Einheiten des specifischen Volumens des Wasserstoffs bei diesem Normaldrucke und der Temperatur 0^0 der Celsiusscala oder p in den Einheiten

$$\frac{\text{Gramm}}{\text{Centimeter (Secunde)}^2},$$

v in Einheiten $(\text{Centimeter})^3$ auszudrücken.

23. Ableitung der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung aus der kinetischen Gastheorie.

Nachdem in dieser Weise die Zustandsgleichung idealer Gase auch zahlenmässig fixirt ist, wollen wir noch darthun, in welcher Weise sie auf Grund allein kinetischer Theorieen abgeleitet wird. Man geht dabei aus von einer Erklärung für die Druckwirkung der Gase. Die Molekeln der Gase sollten sich völlig ungeordnet mit allen möglichen Geschwindigkeiten nach allen möglichen Richtungen bewegen. Für jeden noch so kleinen, aber messbaren Zeitabschnitt sollten die durchschnittlichen Bewegungen in allen irgend messbaren Theilen eines Gases die nämlichen sein und an keiner Stelle des Gases sollten etwaige Veränderungen der Bewegung einander nach Regeln folgen, vielmehr sollten diese Veränderungen gänzlich unberechenbar sein, also lediglich nach den Gesetzen des Zufalles einander folgen, die eben keine Abhängigkeit von der Zeit enthalten. Also kurz: Unabhängigkeit von Zeit und Raum selbst für beliebige Zeitabschnitte und beliebige Raumtheile sollte das Charakteristische für die durchschnittliche Bewegung der Molekeln idealer Gase sein. Weitere Annahmen beziehen sich darauf, dass man die Molekeln wie mathematische Punkte behandeln darf, demnach nur fortschreitende Bewegung zu berücksichtigen hat. Endlich sollen die Molekeln keine, weder anziehende, noch abstossende Wirkung auf einander ausüben, stossen sie auf einander oder gegen irgend ein Hinderniss, so sollen sie wie elastische Kugeln zurückprallen.

Wenn nun ein Gas in einem Gefässe eingeschlossen ist, so fahren seine Molekeln in dem Gefässraume durch einander. Dabei stossen sie auch auf einander, da jedoch um jede der Molekeln herum im Durchschnitt völlige Gleichmässigkeit herrscht, so üben diese Stösse im Durchschnitt keine andere Wirkung, als dass für jede Molekel Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung fortwährend wechseln, jede Molekel verhält sich innerhalb einer gewissen Zeit, die klein genug

sein kann, wie in einem Moment alle Molekeln im Gefässe zusammen. An der Gefässwandung dagegen müssen besondere Erscheinungen auftreten. Diese Wandung soll absolut starr sein und auf die Molekeln selbst keine Wirkung ausüben, wenn also Molekeln dagegenfliegen, so prallen sie mit unveränderter Geschwindigkeit und unter dem Winkel, unter welchem sie gegen die Wandung auffliegen, zurück. Denken wir uns die Bewegung der Molekeln an jeder Wandstelle zerlegt in einen Theil, der senkrecht, und einen, der tangential zur Wand gerichtet ist, so kann nur der erstere in Frage kommen und die Wand erleidet hiernach Stösse, welche sie, wenn sie beweglich wäre, an jeder Stelle in Richtung ihrer Normale nach aussen treiben würden. Ist sie eben nicht beweglich, so bedingen diese Stösse den Druck des Gases auf die Wand. Wir haben hiernach, um den Druck des Gases zu ermitteln, die bewegende Kraft zu berechnen, welche die Gastheilchen durch die Stösse auf die Wand ausüben. Dabei können wir der obigen Angabe zufolge von den Stössen der Molekeln auf einander völlig absehen; wird eine Molekel durch solche Stösse gehindert, an die Wand zu gelangen, so hat sie eine andere Molekel, die sonst nicht in Frage kommen würde, gegen die Wand geschleudert, oder dieses ist von den anderen Molekeln geschehen. Da im Gase in jedem Moment alle möglichen Bewegungsrichtungen vertreten sind, so wird jede Stelle der Wand von allen möglichen Seiten getroffen. Ist ϑ der Winkel, den die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der Normale der Wandung an dieser Stelle einschliesst, μ die Masse dieser Molekel und ψ die Geschwindigkeit, mit der sie an die Wand gelangt, so verliert sie beim Aufschlagen gegen die Wand die Geschwindigkeit $\psi \cos \vartheta$ und erhält die Geschwindigkeit $\psi \cos \vartheta$ in entgegengesetzter Richtung. Daher ist die verlorene bewegende Kraft $\mu \psi \cos \vartheta$ und die gewonnene $-\mu \psi \cos \vartheta$, die Differenz beider, also $2 \mu \psi \cos \vartheta$, giebt die an der Wand ausgeübte bewegende Kraft der Molekel. Fährt nun diese Molekel innerhalb der Zeit τ νmal zur Wand hin und zurück, so stösst sie in dieser Zeit $\frac{\nu}{2}$mal gegen die Wand und ertheilt dieser in der Zeit τ die bewegende Kraft $\nu \mu \psi \cos \vartheta$. Das gilt für alle Molekeln, deren Bewegungsrichtung den Winkel ϑ mit der Wandnormale bildet und deren Geschwindigkeit ψ ist.

Die Molekeln nun, deren Bahnen um Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ gegen die Wand geneigt sind, liegen in einem Raume, der von zwei mit der Normale coaxialen Kegelflächen mit den Oeffnungen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ begrenzt ist. Denken wir uns um den Treffpunkt an der Wand mit dem beliebigen Radius α eine Halbkugelfläche gelegt, so schneiden diese Kegelflächen auf dieser Halbkugel eine Zone aus mit der mittleren Weite $2 \alpha \sin \vartheta$ und mit der Breite $d\vartheta$. Ist also die Anzahl der in der Halbkugel vorhandenen Molekeln von der Geschwindigkeit ψ gleich n_ψ, so wird die Anzahl der im bezeichneten

Raume zwischen den Kegelflächen enthaltenen Molekeln gleicher Geschwindigkeit

$$u_\psi \frac{\frac{2}{3}\pi\alpha^3 \sin\vartheta\, d\vartheta}{\frac{2}{3}\pi\alpha^3} = u_\psi \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Und die bewegende Kraft wird $\nu\mu u_\psi \psi \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta$. Diese Kraft wirkt auf eine einzige Stelle, einen Punkt; wollen wir sie für ein Flächenelement $d\sigma$ der Wand haben, so ist zunächst mit $d\sigma$ zu multipliciren, und weil dann alle Bahnen in einem Cylinder liegen, welcher zu $d\sigma$ um den Winkel ϑ geneigt ist und die Länge h hat, woselbst h einen mittleren Werth für die grösste Elongation einer Molekel in ihrer Bahn von der Wand bedeutet, ausserdem noch mit $h \cos\vartheta$ (eigentlich mit $\cos\vartheta \int_0^h d\alpha$), somit wird die bewegende Kraft

$$h\nu\mu u_\psi \psi \sin\vartheta \cos^2\vartheta\, d\vartheta\, d\sigma.$$

Die Neigung ϑ durchläuft alle Werthe von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, die Integration nach ϑ ergiebt hiernach $\frac{h\nu\mu u_\psi \psi}{3} d\sigma$. Darin ist noch $h\nu = \tau\psi$, also der obige Werth $\frac{\tau\mu n_\psi \psi^2 d\sigma}{3}$. Nunmehr ist nur noch zu beachten, dass die Geschwindigkeit nicht aller Molekeln gleich ψ ist. Sind die Grenzwerthe für diese Geschwindigkeit ψ_1 und ψ_2, so ist also noch mit $d\psi$ zu multipliciren und zwischen den Grenzen ψ_1 und ψ_2 zu integriren. Nennen wir noch u die Anzahl aller Molekeln in der Halbkugel, so giebt $\frac{u_\psi}{u}$ das Verhältniss der Anzahl Molekel von der Geschwindigkeit ψ zu der aller Molekeln überhaupt, also $\int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{u_\psi}{u} \psi^2 d\psi$ den mittleren Werth von ψ^2, diesen bezeichnen wir mit $\overline{\psi^2}$ und bekommen so für die bewegende Kraft $\frac{\tau\mu u \overline{\psi^2}}{3} d\sigma$. Endlich ist noch über $d\sigma$ zu integriren, das giebt einfach F, falls mit F das Flächenstück bezeichnet wird, für welches der Druck berechnet werden soll. Da die Kugeln über allen Punkten von F stehen, giebt uF die Anzahl aller Molekeln in dem Volumen $F\alpha$. Nichts hindert α gleich 1 anzusetzen; machen wir auch $F = 1$, so bedeutet uF die Anzahl aller Molekeln in der Volumeneinheit. Ist also die Anzahl überhaupt aller Molekeln des Gases N, das Volumen v, so wird $u = \frac{N}{v}$. Ferner ist τ ganz beliebig, wir können es gleich 1

setzen, es handelt sich dann um die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit. Der Druck wird aber, bezogen auf Flächeneinheit:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N\mu \overline{\psi^2}}{v}. \tag{1}$$

$N\mu$ ist die Masse des Gases, also ist $\frac{N\mu \overline{\psi^2}}{2}$ die mittlere lebendige Kraft. Machen wir die Hypothese, dass die mittlere lebendige Kraft einer Molekel proportional ist der absoluten Temperatur ϑ, so wird vp auf Masseneinheit bezogen; indem hiernach $\frac{2}{3} N\left(\frac{1}{2}\mu\overline{\psi^2}\right) = R\vartheta$ gesetzt wird, erhält man

$$pv = R\vartheta,$$

und das ist die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung.

Zu allgemeineren Formeln gelangt man noch durch folgenden, etwas eleganteren Beweis, der in seinen Grundzügen von Maxwell herrührt[1]). Wir stellen uns innerhalb des Gases ein zur x-Axe senkrechtes Flächenelement $dy\,dz$ vor. Die Componenten der Geschwindigkeit einer Molekel, welche gegen dieses Flächenelement fährt, seien ξ, η, ζ. Alle Theilchen, welche sich in einem über diesem Elemente stehenden Parallelepiped befinden, dessen Länge gleich der resultirenden Geschwindigkeit ψ und dessen Neigung zum Flächenelement gleich der Neigung der Bahn ist, werden in der Zeiteinheit durch die Fläche $dydz$ fahren. Das Gleiche gilt von den Molekeln auf der anderen Seite von $dy\,dz$. Nun sei $uf(\xi, \eta, \zeta)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$ die Anzahl aller derjenigen Molekeln in einer Volumeneinheit (u die Anzahl der Molekeln in einer Volumeneinheit überhaupt), deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$ liegen. Sind diese Geschwindigkeitscomponenten, was wir bei idealen Gasen annehmen müssen, von einander unabhängig, so zerfällt die Function in das Product dreier Functionen von ξ, η, ζ, und es ist $f(\xi, \eta, \zeta) = \varphi_1(\xi)\varphi_2(\eta)\varphi_3(\zeta)$. Dieses sei zunächst nebenbei bemerkt. Die Zahl der hervorgehobenen Molekeln im betrachteten Parallelepiped wird hiernach, da das Volumen dieses Parallelepipeds $\xi\,dy\,dz$ ist,

$$u_x = uf(\xi, \eta, \zeta)\,\xi\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz.$$

Ganz analog erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} u_y &= uf(\xi, \eta, \zeta)\,\eta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dz\,dx, \\ u_z &= uf(\xi, \eta, \zeta)\,\zeta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dx\,dy. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad 2)$$

Und diese Grössen geben die Zahl Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$, welche in der Zeiteinheit nach einer Seite hin durch die Fläche $dy\,dz$, bezw. $dz\,dx$, bezw. $dx\,dy$ fliegen. Die bewegenden Kräfte der Molekeln in Richtung

[1]) Siehe O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl.: Zusätze, Seite 4 ff.

ihrer Componenten sind $\mu\xi$, $\mu\eta$, $\mu\zeta$, wo μ wie früher die Masse einer Molekel bedeutet. Es werden also nach einer Seite hin in der Zeiteinheit die bewegenden Kräfte transportirt:

$$\left.\begin{array}{l}
X_x = u_x\mu\xi = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz,\\
X_y = u_x\mu\eta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz,\\
X_z = u_x\mu\zeta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz,\\
\text{durch } dy\, dz \text{ parallel } x,\\
Y_x = u_y\mu\xi = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\eta\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dz\, dx,\\
Y_y = u_y\mu\eta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\eta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dz\, dx,\\
Y_z = u_y\mu\zeta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\eta\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dz\, dx,\\
\text{durch } dz\, dx \text{ parallel } y,\\
Z_x = u_z\mu\xi = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\zeta\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy,\\
Z_y = u_z\mu\eta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\zeta\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy,\\
Z_z = u_z\mu\zeta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\zeta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy,
\end{array}\right\} \quad \ldots\ldots 3)$$

durch $dx\, dy$ parallel z.

Diese bewegenden Kräfte gehen von einer Seite nach der betreffenden Richtung hin verloren. Von der anderen Seite kommen dieselben bewegenden Kräfte als Gewinn, absolut ändert sich nichts, aber da die bewegenden Kräfte nach entgegengesetzten Richtungen durch die Flächen ziehen, ist ihre absolute Summe der ganze Austausch von bewegender Kraft durch die Fläche hindurch. Dieser Austausch ist es, welcher, wenn die Fläche einer starren Wand angehört, den Druck gegen dieselbe misst. Wir haben also nur die Ausdrücke für die X_x u. f. f. für alle möglichen positiven und negativen Werthe zu integriren. Zufolge der Bedeutung der Function f ist aber

$$\iiint f p^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{p^2}$$

und

$$\iiint f p q\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,$$

woselbst p, q eines der ξ, η, ζ sein soll, somit haben wir

$$4)\quad \begin{array}{l}
\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\xi^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\xi^2},\\
\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\eta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\eta^2},\\
\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\zeta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\zeta^2},\\
\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\xi\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,\\
\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\eta\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,\\
\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\zeta\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0.
\end{array}$$

Ferner ist in idealen Gasen jeder Werth von ξ ebenso oft vertreten wie jeder Werth von η oder von ζ, daher ist, wenn ψ die ganze Geschwindigkeit angiebt:

$$\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} = 3\,\overline{\xi^2} = 3\,\overline{\eta^2} = 3\,\overline{\zeta^2} = \overline{\psi^2},$$

und somit wird, indem wir beispielsweise die x-Axe als Normale der Wandung betrachten und den Druck auf Flächeneinheit beziehen:

$$p = \frac{u\,\mu\,\overline{\psi^2}}{3},$$

was mit der früheren Formel übereinstimmt.

Die Gleichungen unter 2) bis 4) haben eine viel weitergehende Bedeutung als die bisher erhaltenen, worauf später einzugehen ist. Es giebt noch sehr viele andere Ableitungen für den Gasdruck, die erste und einfachste ist eigentlich bereits von Bernouilli im vorvergangenen Jahrhundert gegeben worden (1738). Andere rühren von Joule (1850), König (1856), Clausius (1857) u. s. f. her.

Man kann der Druckformel noch eine etwas andere Gestalt geben, $\overline{\psi^2}$ ist der mittlere Werth von ψ^2. Dieser ist im Allgemeinen nicht identisch mit $(\overline{\psi})^2$, d. h. dem Quadrat der mittleren absolut gerechneten Geschwindigkeit. Bei idealen Gasen setzt man indessen zunächst beide Werthe gleich, schreibt also

$$\overline{\psi^2} = (\overline{\psi})^2.$$

Mit welcher Annäherung man das thun darf, werden wir später sehen. Ferner ist $\mu\,u$ die Masse in der Volumeneinheit, also die Gasdichte, nennen wir diese ϱ $\left(= \frac{1}{v}\right)$, so wird also

5) $$\sqrt{\frac{3\,p}{\varrho}} = \overline{\psi}.$$

Diese Gleichung ermöglicht die Berechnung von $\overline{\psi}$. Es ist also $\overline{\psi}$ die mittlere absolute Molekulargeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus dem Drucke, unter dem das Gas steht, und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte. Mit wachsendem Drucke bei gleicher Dichte wächst die Molekularbewegung, mit wachsender Dichte bei gleichem Drucke nimmt sie ab. Unter gleichen Umständen ist sie bei dichten Gasen geringer als bei dünnen. Nehmen wir p gleich dem Normaldrucke einer Atmosphäre und stellen p in absoluten Einheiten dar, so ist ϱ die Masse von einem Cubikcentimeter Gas in Gramm. Mit dem Zahlenwerth, der für p bereits angegeben ist, erhält man

$$\sqrt{3\,p} = 1743{,}46$$

und damit bei 0° C.[1]) für $\overline{\psi}$ bei

Kohlensäure	39 327 cm/sec.
Sauerstoff	46 117 „
Stickstoff	49 222 „
Wasserstoff	184 237 „

Die Zahlen sind, wie man sieht, sehr bedeutend, sie sind selbst bei dichten Gasen, wie Stickstoff, grösser als die Verbreitungsgeschwindigkeit des Schalles. Eine Luftmolekel bewegt sich bei 0° und unter Atmosphärendruck mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit von fast 490 m in der Secunde, eine Wasserstoffmolekel sogar mit der von fast 2 km, bei grösseren Drucken und höheren Temperaturen sind die Geschwindigkeiten noch viel grösser. Wir werden bald sehen, zu welchen merkwürdigen Schlüssen dieses schon geführt hat.

24. Vertheilung der Geschwindigkeiten in einem idealen Gase, Maxwell'sches Gesetz.

Zur weiteren Behandlung, insbesondere der Ableitung der richtigen Werthe für die durchschnittliche Geschwindigkeit bedarf es offenbar der Kenntniss der Function f. Es sind viele mathematische Entwickelungen ausgearbeitet worden, diese Function streng zu bestimmen, noch scheinen jedoch die Acten hierüber nicht geschlossen zu sein, denn fast gegen jede Ableitung lassen sich noch die einen oder anderen Bedenken erheben. Die erste Bestimmung rührt von Maxwell her und datirt bereits aus dem Jahre 1860[2]), die vollständigsten Ermittelungen dürften die von O. E. Meyer[3]) und namentlich von Boltzmann[4]) sein. Unter so bewandten Umständen und weil ich nicht die Absicht habe, eine genaue kinetische Gastheorie zu schreiben, wird es genügen, für den von Maxwell gefundenen und bisher an sich nicht angezweifelten Ausdruck zunächst eine plausible Ableitung zu geben, die ich persönlich jedoch auch für ganz streng halte.

Wir betrachten nur eine Molekel, und zwar soll dieselbe nur eine fortschreitende Bewegung haben. Während einer gewissen Zeit τ fliegt diese regellos hin und her und indem sie mit anderen Molekeln zusammenstösst, ändert sie fortwährend Richtung und Geschwindigkeit; τ wählen wir so gross, dass sie innerhalb dieser Zeit alle möglichen Richtungen und alle möglichen Geschwindigkeiten hat, jede der Rich-

---

[1]) Die Dichten sind aus Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 115 ff., entnommen.

[2]) Scient. papers, Vol. 1, p. 377 ff.

[3]) Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. Mathematische Zusätze, S. 17 ff.

[4]) Vorlesungen über Gastheorie 1896.

tungen und jede der Geschwindigkeiten kann sie öfter annehmen, wie oft, das hängt ganz vom Zustande des Gases ab, gewisse Geschwindigkeiten können öfter vorkommen als andere. Wir setzen aber voraus, dass sich aus allen diesen Geschwindigkeiten ein Mittelwerth ableiten lässt, selbst für jede Componente der Geschwindigkeiten sollen sich Mittelwerthe angeben lassen. Sind diese Componenten ξ, η, ζ, so werden ihre Mittelwerthe $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ sein. Die Differenzen nun $\xi - \bar{\xi}$, $\eta - \bar{\eta}$, $\zeta - \bar{\zeta}$ können alle möglichen Werthe zwischen gewissen Grenzen aufweisen und beliebig positiv oder negativ sein. Aus dem Mangel einer jeden Ordnung folgt zunächst, dass jedem positiven Werthe ein negativer entsprechen muss und umgekehrt jedem negativen ein positiver. Da ferner alle möglichen Richtungen beliebig vertreten sein sollen, sind die Differenzen $\xi - \bar{\xi}$, $\eta - \bar{\eta}$, $\zeta - \bar{\zeta}$ unabhängig von einander. Nun bedeutet $f(\xi, \eta, \zeta)$ der Definition nach, die für f gegeben ist, nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hat, also ist $f(\xi - \bar{\xi}, \eta - \bar{\eta}, \zeta - \bar{\zeta})$ die Wahrscheinlichkeit, dass diese Molekel Geschwindigkeitscomponenten hat, deren Abweichungen von den Mittelwerthen gleich sind: $\xi - \bar{\xi}$, $\eta - \bar{\eta}$, $\zeta - \bar{\zeta}$. Die Abweichungen sind aber unabhängig von einander, es folgt somit

1) $$f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \varphi(\xi)\, \varphi(\eta)\, \varphi(\zeta)$$

und

2) $$f(\xi - \bar{\xi}, \eta - \bar{\eta}, \zeta - \bar{\zeta}) = \varphi(\xi - \bar{\xi})\, \varphi(\eta - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta - \bar{\zeta}).$$

Dieses gilt für jeden Moment. Fassen wir die Molekel in allen einzelnen Momenten auf, indem wir die Geschwindigkeiten mit

$$\xi_1, \eta_1, \zeta_1;\ \xi_2, \eta_2, \zeta_2, \ldots\ldots;\ \xi_u, \eta_u, \zeta_u$$

bezeichnen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Molekel innerhalb der Zeit τ gerade diese Geschwindigkeiten hat, nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung, da es sich um unabhängige Ereignisse handelt:

3) $$\varphi(\xi_1)\, \varphi(\eta_1)\, \varphi(\zeta_1)\, \varphi(\xi_2)\, \varphi(\eta_2)\, \varphi(\zeta_2) \ldots\ \varphi(\xi_u)\, \varphi(\eta_u)\, \varphi(\zeta_u)$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass die Abweichungen von den mittleren Geschwindigkeitscomponenten

$$\xi_1 - \bar{\xi}, \eta_1 - \bar{\eta}, \zeta_1 - \bar{\zeta};\ \xi_2 - \bar{\xi}, \eta_2 - \bar{\eta}, \zeta_2 - \bar{\zeta} \ldots.;$$
$$\xi_u - \bar{\xi}, \eta_u - \bar{\eta}, \zeta_u - \bar{\zeta}$$

betragen,

4) $$\varphi(\xi_1 - \bar{\xi})\, \varphi(\eta_1 - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta_1 - \bar{\zeta})\, \varphi(\xi_2 - \bar{\xi})\, \varphi(\eta_2 - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta_2 - \bar{\zeta}) \ldots$$
$$\varphi(\xi_u - \bar{\xi})\, \varphi(\eta_u - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta_u - \bar{\zeta}).$$

Ich bezeichne für den Moment die Abweichungen von den mittleren Componenten der Reihe nach mit

$$\mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1;\ \mathfrak{x}_2, \mathfrak{y}_2, \mathfrak{z}_2;\ \ldots;\ \mathfrak{x}_u, \mathfrak{y}_u, \mathfrak{z}_u.$$

so dass der obige Ausdruck wird

$$5)\qquad \varphi(\mathfrak{x}_1)\,\varphi(\mathfrak{y}_1)\,\varphi(\mathfrak{z}_1)\,\varphi(\mathfrak{x}_2)\,\varphi(\mathfrak{y}_2)\,\varphi(\mathfrak{z}_2)\ldots\varphi(\mathfrak{x}_n)\,\varphi(\mathfrak{y}_n)\,\varphi(\mathfrak{z}_n).$$

Wenn nun zu gegebenen Werthen der mittleren Geschwindigkeiten das Aggregat der Unterschiede das Wahrscheinlichste sein soll, so muss der Ausdruck 5) mit Rücksicht auf die mittleren Geschwindigkeiten $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ zu einem Maximum gemacht werden.

Hiernach haben wir den Differentialquotienten des Ausdrucks unter 5) nach $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ gleich Null zu setzen. Wir erhalten so, weil $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ unabhängig von einander sind und weil $\frac{d\mathfrak{x}}{d\bar{\xi}} = \frac{d\mathfrak{y}}{d\bar{\eta}} = \frac{d\mathfrak{z}}{d\bar{\zeta}} = -1$ ist:

$$6)\qquad \begin{aligned}
\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{x}_1)}{d\mathfrak{x}_1} + \frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{x}_2)}{d\mathfrak{x}_2} + \cdots + \frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{x}_n)}{d\mathfrak{x}_n} &= 0,\\
\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{y}_1)}{d\mathfrak{y}_1} + \frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{y}_2)}{d\mathfrak{y}_2} + \cdots + \frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{y}_n)}{d\mathfrak{y}_n} &= 0,\\
\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{z}_1)}{d\mathfrak{z}_1} + \frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{z}_2)}{d\mathfrak{z}_2} + \cdots + \frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{z}_n)}{d\mathfrak{z}_n} &= 0.
\end{aligned}$$

Nun ist aber zweierlei zu beachten; erstens müssen, weil positive Werthe der $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ ganz in derselben Weise vorkommen wie negative, die φ Functionen nicht sowohl der $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ als vielmehr der $\mathfrak{x}^2$, $\mathfrak{y}^2$, $\mathfrak{z}^2$ sein, die Differentialquotienten sind also dementsprechend zu transformiren. Zweitens sind die $\mathfrak{x}$ nicht von einander unabhängig, ebenso wenig die $\mathfrak{y}$ oder die $\mathfrak{z}$, denn sind diese $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ die wirklichen Werthe, welche diese Grössen haben, so muss die Summe aller $\mathfrak{x}$ Null geben, wie die aller $\mathfrak{y}$ oder $\mathfrak{z}$, weil sie wirkliche Abweichungen von wirklichen Mittelwerthen darstellen. Verstehen wir hiernach unter $\mathfrak{r}$ eine der Variabeln $\mathfrak{x}$ oder $\mathfrak{y}$ oder $\mathfrak{z}$, so haben wir

$$7)\qquad \left.\begin{aligned}
\mathfrak{r}_1\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{r}_1^2)}{d\mathfrak{r}_1^2} + \mathfrak{r}_2\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{r}_2^2)}{d\mathfrak{r}_2^2} + \cdots &\\
\mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2 + \cdots &\\
+ \mathfrak{r}_n\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{r}_n^2)}{d\mathfrak{r}_n^2} &= 0\\
+ \mathfrak{r}_n &= 0
\end{aligned}\right\}\ \mathfrak{r} = \mathfrak{x}_1\ \mathfrak{y}_1\ \mathfrak{z}.$$

Diese Gleichungen, welche nicht bloss wahrscheinlich, sondern wirklich bestehen, können aber nicht anders zugleich bestehen, als wenn wir allgemein haben

$$\frac{d\,\log\varphi(\mathfrak{r}^2)}{d\mathfrak{r}^2} = \lambda,$$

wo λ für alle $\mathfrak{x}$ denselben Werth hat, ebenso für alle $\mathfrak{y}$ und für alle $\mathfrak{z}$. Da ausserdem zwischen $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ an sich kein Unterschied besteht, muss diese Grösse überhaupt für alle $\mathfrak{r}$ denselben Werth haben. Nun

könnte λ immer noch von allen $\mathfrak{r}$ in gleicher Weise abhängen, allein dann würde jedes $\mathfrak{x}$, welches doch seinerseits nur von einem der $\mathfrak{r}$ abhängen darf, von allen $\mathfrak{r}$ bestimmt sein, da dieses unzulässig ist, muss λ überhaupt eine Constante bedeuten. Wir haben hiernach:

$$\log \varphi(\mathfrak{r}^2) = \lambda \mathfrak{r}^2 + \mu,$$
$$\varphi(\mathfrak{r}^2) = e^{\lambda \mathfrak{r}^2 + \mu}.$$

Hieraus folgt unmittelbar für irgend eine Combination von Componenten ξ, η, ζ als Wahrscheinlichkeit ihres gesonderten Auftretens

$$\varphi(\xi) = e^{\lambda \xi^2 + \mu},$$
$$\varphi(\eta) = e^{\lambda \eta^2 + \mu},$$
$$\varphi(\zeta) = e^{\lambda \zeta^2 + \mu},$$

und als Wahrscheinlichkeit für ihr gemeinschaftliches Auftreten:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = e^{\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + 3\mu} = e^{\lambda \psi^2 + 3\mu}.$$

Diese vier Gleichungen repräsentiren das Maxwell'sche Gesetz für die Vertheilung der Geschwindigkeiten — wir müssen hinzufügen, für eine Molekel in hinlänglich langer Zeit —. Nun ist es das charakteristische an idealen Gasen, dass jede Molekel im Laufe der Zeit keine anderen Zustände durchmacht, als sich bei anderen Molekeln des Gases in einem Moment vorfinden. Alle Molekeln zusammen repräsentiren sämmtliche Zustände, welche eine Molekel in einer gewissen Zeit nach einander annimmt, wenn diese Zeit nur hinlänglich gross ist. Wir können deshalb, was von dem Verhalten einer Molekel in der Zeit gesagt ist, sofort auf das Verhalten aller Molekel in einem Moment übertragen, wodurch sich gar nichts ändert. Sollte das doch der Fall sein, so kann das nur die Constanten λ, μ, betreffen, wir hätten dann an deren Stelle Mittelwerthe für den ganzen Körper einzusetzen, oder reicht die Zahl der Molekeln nicht aus, so können wir auch diese in einem endlichen Zeitabschnitt auffassen.

Ich weiss nicht, ob der obige Beweis für das Maxwell'sche Gesetz schon anderweitig gegeben ist, die Vorzüge, die er vor anderen hat, werden bald deutlich erhellen.

Wir wollen nun noch die Constanten λ, μ ermitteln. Jede Wahrscheinlichkeit ist ein Bruch, alle Wahrscheinlichkeiten zusammen geben die Gewissheit, da nun ϑ irgend einen Werth zwischen $+\infty$ und $-\infty$ sicher haben muss, so wird, indem $e^{\mu} = A$ gesetzt wird:

$$8) \qquad A^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1.$$

Die drei Integrale sind alle einander gleich, wir erhalten, indem $\xi\sqrt{-\lambda}$, oder $\eta\sqrt{-\lambda}$, oder $\zeta\sqrt{-\lambda}$ gleich einer neuen Integrationsvariabeln x gesetzt wird:

$$\left(\frac{A}{\sqrt{-\lambda}}\right)^3 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^3 = 1.$$

Nach einer bekannten Formel aus der Integralrechnung ist aber

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi},$$

somit

$$A^3 (\sqrt{-\lambda})^{-3} (\sqrt{\pi})^3 = 1$$

und

$$A = \frac{\sqrt{-\lambda}}{\sqrt{\pi}}.$$

Nun ist φ als Wahrscheinlichkeit für jedes beliebige Argument ein echter Bruch und zugleich muss φ für wachsende Argumente abnehmen, folglich ist λ eine negative Grösse, setzen wir diese Grösse gleich $-\varepsilon^2$, so wird

$$A = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}.$$

Es ist aber noch ε selbst zu bestimmen. Das kann durch den Mittelwerth irgend einer Potenz der Geschwindigkeit geschehen, wir wählen hierzu das Quadrat der Geschwindigkeit. Indem wir annehmen, dass ξ, η, ζ alle Werthe zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen können, erhalten wir

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\, e^{\;\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\psi^2}.$$

Zur Ausrechnung der Integrale führen wir Polarcoordinaten ein und setzen dem entsprechend

$$\xi = \psi \cos\vartheta,$$
$$\eta = \psi \sin\vartheta \cos\omega,$$
$$\zeta = \psi \sin\vartheta \sin\omega.$$

Es ist dann

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \psi^2.$$
$$d\xi\, d\eta\, d\zeta = \psi^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, d\psi,$$

und hiernach

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \psi^4 e^{-\varepsilon^2\psi^2} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, d\psi = \overline{\psi^2},$$

oder nach Ausführung der Integration für ϑ und ω

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 4\pi \int_0^{+\infty} \psi^4 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \overline{\psi^2}.$$

Zerlegen wir ψ^4 in $\psi\psi^3$ und beachten, dass $\psi e^{-\varepsilon^2\psi^2}$ den Differentialquotienten von $-\frac{e^{-\varepsilon^2\psi^2}}{2\varepsilon^2}$ ergiebt, so wird durch partielle Integration

$$\int_0^\infty \psi^4 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = -\frac{1}{2\varepsilon^2}\left(\psi^3 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\right)_0^\infty + \frac{3}{2\varepsilon^2}\int_0^\infty \psi^2 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi.$$

Das erste Glied rechter Hand giebt Null, das zweite ist nach analogem Verfahren

$$\frac{3}{2\varepsilon^2}\int_0^\infty \psi^2 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = -\frac{3}{4\varepsilon^4}\left(\psi e^{-\varepsilon^2\psi^2}\right)_0^\infty + \frac{3}{4\varepsilon^4}\int_0^\infty e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi$$
$$= +\frac{3\sqrt{\pi}}{8\varepsilon^5},$$

weil wiederum das erste Glied rechter Hand Null und

$$\int_0^\infty e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \frac{\sqrt{\pi}}{2\varepsilon}$$

ist[1]). Zuletzt ist hiernach

$$\frac{3}{2}\frac{1}{\varepsilon^2} = \overline{\psi^2}$$

oder

$$\varepsilon^2 = \frac{3}{2}\frac{1}{\overline{\psi^2}}, \qquad \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

---

[1]) Zusätzlich führe ich folgende allgemeine Formeln an, die für derartige Integrationen von Wichtigkeit sind, es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k+1}\, dq = 0,$$

$$\int_0^\infty e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k+1}\, dq = \frac{k!}{2(\varepsilon^2)^{k+1}},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k}\, dq = \frac{1}{(\varepsilon^2)^k}\frac{1}{\varepsilon}\frac{(2k)!}{2^{2k}\,k!}\sqrt{\pi},$$

$$\int_0^\infty e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k}\, dq = \frac{1}{(\varepsilon^2)^k}\frac{1}{\varepsilon}\frac{(2k)!}{2^{2k+1}\,k!}\sqrt{\pi}.$$

Zusammen wird aber:

$$\varphi(\xi)\,d\xi = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\xi^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\xi,$$

$$\varphi(\eta)\,d\eta = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\eta^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\eta,$$

9) $$\varphi(\zeta)\,d\zeta = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\zeta^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\zeta;$$

$$f(\xi,\eta,\zeta)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$$

$$= \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{3}{2}} \psi^2 e^{-\frac{3}{2}\frac{\psi^2}{\overline{\psi^2}}} \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,d\psi.$$

Uebrigens ergiebt sich noch für die Wahrscheinlichkeit, dass überhaupt, ohne Rücksicht auf die Richtung, die Geschwindigkeit zwischen ψ und $\psi + d\psi$ liegt:

10) $$f(\psi)\,d\psi = 4\pi\left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{3}{2}} \psi^2 e^{-\frac{3}{2}\frac{\psi^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\psi,$$

woselbst für ψ nur positive Werthe anzusetzen sind.

Es ist nicht ohne Interesse, hervorzuheben, dass man für die hier vorkommende Wahrscheinlichkeitsfunction $e^{-\varepsilon^2 q^2}$, wo q eine der Grössen ξ, η, ζ, ψ sein kann, andere Formen angeben kann, indem man sie selbst durch Integrale ausdrückt, wodurch bei Ausführung von Integrationen in Bezug auf diese Function bekanntlich unter Umständen Erleichterungen erzielt werden können. Allgemein ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\lambda+a)^2}\,d\lambda = \sqrt{\pi},$$

also

$$\sqrt{\pi}\,e^{a^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2-2\lambda a}.$$

Setzt man für a ein μi, wo $i = \sqrt{-1}$ ist und beachtet, dass $e^{-i\mu\lambda}$ gleich ist $\cos(2\mu\lambda) - i\sin(2\mu\lambda)$, so wird

$$\sqrt{\pi}\,e^{-\mu^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2}\left[\cos(2\mu\lambda) - i\sin(2\mu\lambda)\right]d\lambda.$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2}\sin(2\mu\lambda)\,d\lambda = 0,$$

weil das Argument unter dem Integralzeichen stets positiv ist, demnach die Glieder zwischen — ∞ und 0 sich gegen die zwischen 0 und + ∞ aufheben, somit

$$\sqrt{\pi}\, e^{-\mu^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2} \cos(2\mu\lambda)\, d\lambda.$$

Wir haben nur noch $\mu = \varepsilon q$ zu setzen, um für die Wahrscheinlichkeitsfunction $\varepsilon^{-\varepsilon^2 q^2}$ zu erhalten:

11) $$e^{-\varepsilon^2 q^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2} \cos(2\varepsilon q\lambda)\, d\lambda.$$

Eine andere Form ist diese

12) $$e^{-\varepsilon^2 q^2} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(\lambda\, \varepsilon^2 q^2)}{1 + \lambda^2}\, d\lambda.$$

Zuletzt will ich noch nachträglich einen Satz rechtfertigen, von dem immer stillschweigend Gebrauch gemacht ist, ohne dass er eigentlich als selbstverständlich bezeichnet werden kann, nämlich dass, wenn die Wahrscheinlichkeit für einen Werth q gleich $\varphi(q)$ ist, die für Werthe zwischen q und $q + dq$ gleich $\varphi(q)\,dq$ sein soll.

Zwischen q und $q + dq$ kann es noch eine Anzahl anderer q geben, ist diese Anzahl n, so können wir die verschiedenen q darstellen durch

$$q,\ q + \frac{1\,dq}{n},\quad q + \frac{2\,dq}{n}, \ldots\ q + \frac{n\,dq}{n}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass von allen diesen q eines (und zwar beliebig welches) zutrifft, ist nach bekannten Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$\varphi(q) + \varphi\left(q + \frac{1\,dq}{n}\right) + \varphi\left(q + \frac{2\,dq}{n}\right) + \cdots + \varphi\left(q + \frac{n\,dq}{n}\right),$$

oder wenn dq sehr klein ist, bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung

$$(n + 1)\,\varphi(q) + \frac{n+1}{2}\,\frac{d\varphi(q)}{dq}\,dq.$$

Nun ist

$$\frac{d\varphi(q)}{dq}\,dq = \varphi(q + dq) - \varphi(q),$$

also wird jene Wahrscheinlichkeit

$$(n + 1)\,\frac{\varphi(q) + \varphi(q + dq)}{2}.$$

Aber $\frac{\varphi(q) + \varphi(q + dq)}{2}$ bedeutet die mittlere Wahrscheinlichkeit im Intervall q bis $q + dq$, somit ist diese Grösse auch die Wahrscheinlichkeit für das mittlere q in der Reihe der q, ist dieses q gleich q_m, so wird also die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$(n + 1)\varphi(q_m).$$

Ist aber a die Einheit, nach welcher die Grösse q wächst, so haben wir $n + 1 = \frac{dq}{a}$ und jene Wahrscheinlichkeit gleich

$$\frac{\varphi(q_m)dq}{a}$$

oder indem $a = 1$ wird, bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung

$$\varphi(q)\,dq,$$

wie z. b. w.

25. Besondere Geschwindigkeiten in Gasen. Verschiedene Formen für das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz.

Wir wollen nun einige Folgerungen aus den erlangten Formeln ziehen.

Zunächst ist der Mittelwerth einer jeden Grösse Q, gebildet in Bezug auf ξ oder η oder ζ oder ξ, η, ζ oder v, gegeben durch die Gleichungen:

$$\overline{Q}_\xi = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_\xi e^{-\varepsilon^2 \xi^2} d\xi,$$

$$\overline{Q}_\eta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_1}^{\eta_2} Q_\eta e^{-\varepsilon^2 \eta^2} d\eta.$$

$$1) \quad \overline{Q}_\zeta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} Q_\zeta e^{-\varepsilon^2 \zeta^2} d\zeta.$$

$$\overline{Q}_{\xi,\eta,\zeta} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{\xi_1}^{\xi_2}\int_{\eta_1}^{\eta_2}\int_{\zeta_1}^{\zeta_2} Q_{\xi,\eta,\zeta}\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

$$\overline{Q}_v = 4\pi\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{v_1}^{v_2} Q_v\, v^2 e^{-\varepsilon^2 v^2} dv.$$

Die ξ_1, ξ_2 u. s. f. sind die Grenzen, innerhalb deren die Mittelwerthe zu bilden sind. Zu beachten ist dabei, dass in den ersten vier

Gleichungen die negativen Werthe der Grenzen mit zu berücksichtigen sind, in der letzten Gleichung dagegen nicht, hier sind nur die positiven Werthe der Grenzen in Rechnung zu stellen.

Die Gleichungen sind von sehr grosser Wichtigkeit, wir haben von ihnen schon für $Q = \xi^2, \eta^2, \zeta^2, \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2, \overline{\psi^2}$ Gebrauch gemacht. Dabei ist

2) $$\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \varepsilon = \left(\frac{3}{2\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

$\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, dass eine Geschwindigkeitscomponente den Werth Null hat, diese Wahrscheinlichkeit ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der durchschnittlichen lebendigen Kraft, das ist fast selbstverständlich, denn je grösser die durchschnittliche lebendige Kraft ist, desto mehr müssen grosse Geschwindigkeiten vorwiegen. Ist diese Wahrscheinlichkeit unabhängig vom Werth von $\overline{\psi^2}$ gleich Null, so ist φ überhaupt für alle Geschwindigkeiten Null, d. h. besteht nicht einmal für unendlich kleine Bewegungen irgend eine Wahrscheinlichkeit, so existirt überhaupt keine Wahrscheinlichkeit für irgend eine Bewegung. Indem wir weiter ε ganz unabhängig von $\overline{\psi^2}$ betrachten und die Gleichung zwischen ε und $\overline{\psi^2}$ als Bestimmungsgleichung für die letztere Grösse durch ε ansehen $\left(\overline{\psi^2} = \frac{3}{2\,\varepsilon^2}\right)$, differenziren wir den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsfunction nach ε. Wir haben dann für eine Componente $q = \xi, \eta, \zeta$

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \frac{e^{-\varepsilon^2 q^2}}{\sqrt{\pi}} - \frac{2\,\varepsilon^2 q^2 e^{-\varepsilon^2 q^2}}{\sqrt{\pi}}$$
$$= \varphi\left(\frac{1}{\varepsilon} - 2\,\varepsilon\, q^2\right).$$

Hiernach wird φ ein Maximum für denjenigen Werth q_0 von q, welcher der Gleichung genügt:

$$2\,\varepsilon^2 q_0^2 = 1,$$

denn der zweite Differentialquotient ist dann negativ. Es ist aber dieser Werth

3) $$q_0 = \frac{1}{\varepsilon\sqrt{2}} = \left(\frac{\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und die zugehörige Wahrscheinlichkeit für eine Geschwindigkeit 0

4) $$\varphi(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,q_0} = \frac{0{,}39895}{q_0} = \frac{0{,}6910}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}$$

und für diese Geschwindigkeit q_0

5) $$\varphi(q_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi e}\,q_0} = \frac{0{,}24197}{q_0} = 0{,}60654\,\varphi(0) = \frac{0{,}4191}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Hieraus folgt: die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Molekulargeschwindigkeit wächst, wenn die Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeit Null nach der betreffenden Richtung zunimmt, und zwar so lange, bis die letztgenannte Wahrscheinlichkeit gleich etwa dem 0,4 fachen vom Verhältnisse der Geschwindigkeit zu der herausgehobenen Geschwindigkeit ist. Im Maximum wird die Wahrscheinlichkeit für diese bestimmte Geschwindigkeit gleich etwa $^1/_4$ von dem Verhältnisse der Geschwindigkeit 1 zu dieser Geschwindigkeit und etwa $^3/_5$ von der Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeit 0. Von allen Zeichen ist dabei abgesehen. Wächst $\varphi(0)$ weiter, so nimmt die Wahrscheinlichkeit für q wieder ab. Also allgemeiner und kürzer: Je wahrscheinlicher kleine Bewegungen, um so wahrscheinlicher bestimmte Bewegungen, jedoch besteht für jede bestimmte Bewegung eine Grenze grösster Wahrscheinlichkeit. Oder: Beginnt in einem Gase eine Molekularbewegung, so steigt zunächst für jede Geschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit an, nach und nach erreicht eine Geschwindigkeit nach der anderen das Maximum ihrer Wahrscheinlichkeit. Nun ist ε, also auch $\varphi(0)$ bestimmt durch die mittlere lebendige Kraft; bei einer vorgeschriebenen mittleren lebendigen Kraft (also einer vorgeschriebenen Temperatur) giebt es eine Geschwindigkeit, die bei keinem anderen Werthe der lebendigen Kraft wahrscheinlicher ist, als bei diesem vorgeschriebenen; nach einer bestimmten Richtung ist diese Geschwindigkeit

$$6)\qquad q_0 = \left(\frac{\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}57735\sqrt{\overline{\psi^2}}, \quad q = \xi, \eta, \zeta.$$

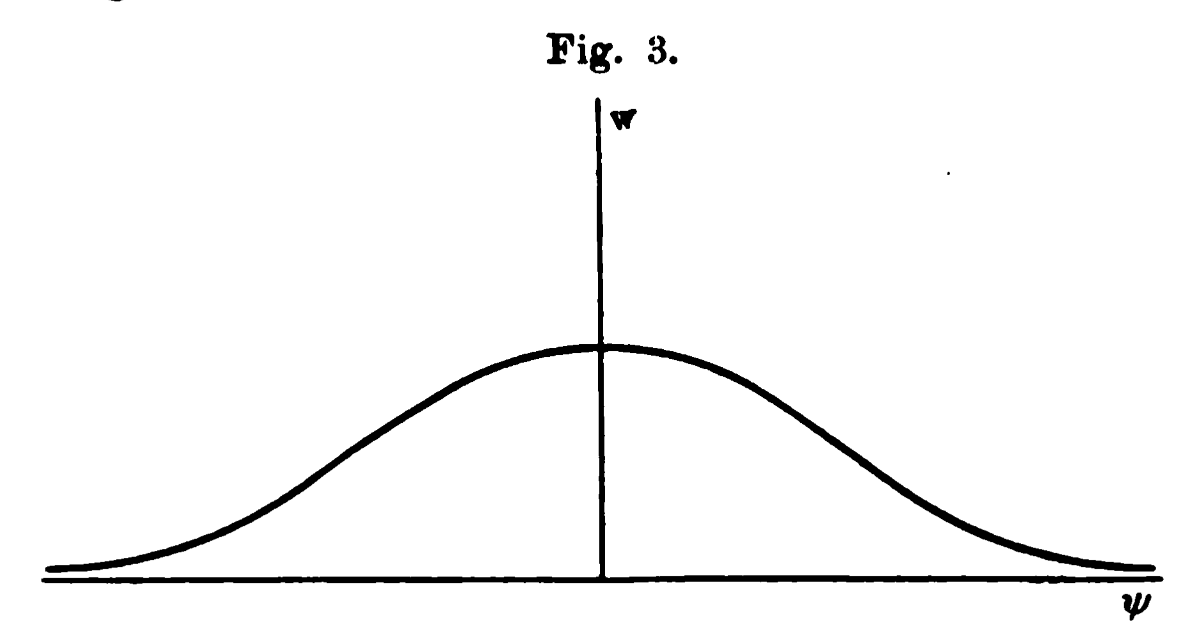
Diese Geschwindigkeit mit relativ grösster Wahrscheinlichkeit ist ebenso charakteristisch für den betreffenden Zustand, wie die vorgeschriebene lebendige Kraft, bei keinem anderen Zustande kommt sie so oft vor wie bei diesem. Ihr Quadrat ist ein Drittel vom mittleren Quadrat der Geschwindigkeit. Das gilt für jede der drei Componenten. Daher sind diese charakteristischen Geschwindigkeitscomponenten so beschaffen, dass ihre Quadrate das mittlere Quadrat der wirklichen Geschwindigkeit ergeben, oder ihre resultirende lebendige Kraft ist gleich der wirklichen mittleren lebendigen Kraft.

Trägt man für verschiedene Zustände diese charakteristische Geschwindigkeit einer Componente und die zugehörige Wahrscheinlichkeit graphisch auf, so erhält man eine gleichseitige Hyperbel, was nicht erst bewiesen zu werden braucht.

In gleicher Weise kann man die allgemeine Wahrscheinlichkeitsfunction graphisch darstellen, man erhält dann eine Curve von der in Fig. 3 dargestellten Gestalt, woselbst die Ordinatenaxe die Wahrscheinlichkeits-, die Abcissenaxe die Geschwindigkeitsaxe ist, der höchste Punkt ist der der Geschwindigkeit 0 im betreffenden Zu-

stande (d. h. bei gegebener lebendiger Kraft, also gegebener Temperatur) entsprechende Wahrscheinlichkeit, nach beiden Seiten rechts und links nähert sich die Curve asymptotisch der Geschwindigkeitsaxe; sie hat rechts und links je einen Wendepunkt, welchem diejenige Geschwindigkeit (positive oder negative) zugehört, für die im betreffenden Zustande eine grössere Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, als in jedem anderen Zustande, also die charakteristische Geschwindigkeit relativ grösster Wahrscheinlichkeit. Diese eine Curve gilt also

Fig. 3.



für einen bestimmten Zustand, die frühere für auf einander folgende Zustände; erstere stellt Geschwindigkeiten und Wahrscheinlichkeit derselben in dem betreffenden Zustande dar, letztere charakteristische Geschwindigkeiten und zugehörige Wahrscheinlichkeiten in verschiedenen Zuständen. Uebrigens ist letztere die einhüllende aller Curven der ersten Art und sie berührt diese in den Wendepunkten.

Nochmals sei jedoch hervorgehoben, dass dieses alles nur für jede einzelne Componente gilt, nicht für die ganze Geschwindigkeit, denn für diese ist, wie wir wissen, das Wahrscheinlichkeitsgesetz ein anderes.

Für die ganze Geschwindigkeit ohne jede Bezugnahme auf Richtung haben wir als Wahrscheinlichkeitsfunction

$$f(\psi) = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \psi^2 e^{-\varepsilon^2 \psi^2}.$$

Differenziren wir nach ψ, so ergiebt sich

$$\frac{df}{d\psi} = \frac{2f}{\psi} - 2\varepsilon^2 \psi f.$$

Dieses wird gleich Null für denjenigen Werth ψ_m von ψ, für welchen

7) $$\varepsilon^2 \psi_m^2 = 1,$$

also

8) $$\psi_m = \frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}81650\sqrt{\overline{\psi^2}}$$

ist. Das ist diejenige Geschwindigkeit im Gase, welcher die grösste Wahrscheinlichkeit zukommt (denn für $\psi = \psi_m$ wird der zweite

Differentialquotient von f nach ψ negativ), sie ist also überhaupt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit im betreffenden Zustande. Die dreifache lebendige Kraft der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ist gleich der doppelten der wirklichen mittleren lebendigen Kraft.

Differenziren wir ferner nach ε, so wird

$$\frac{df}{d\varepsilon} = f\left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\,\varepsilon\,\psi^2\right).$$

Dieses giebt Null für

$$2\,\varepsilon^2\,\psi_0^2 = 3$$

oder

$$9)\qquad \psi_0 = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{3}{2}} = \psi_m\sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

In jedem Zustande hat diejenige Geschwindigkeit, welche der Quadratwurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate gleich kommt, die grösste Wahrscheinlichkeit, die sie überhaupt erreichen kann, in keinem anderen Zustande ist sie wahrscheinlicher und sie ist 1,2248 mal so gross wie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Sie ist die relativ wahrscheinlichste und charakteristische ganze Geschwindigkeit.

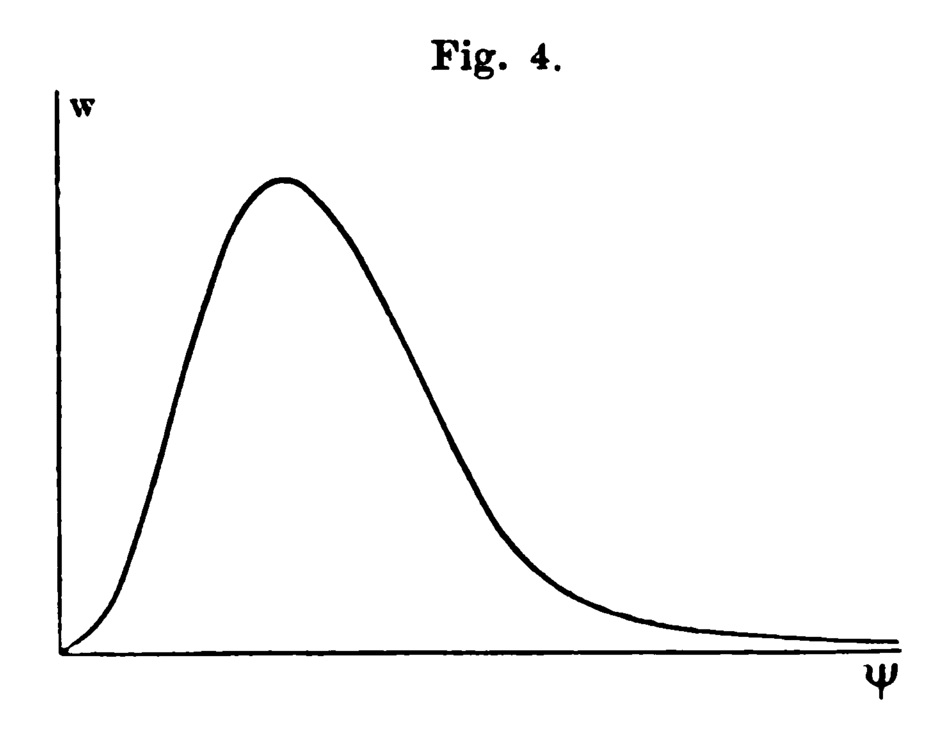
Die Wahrscheinlichkeit von ψ_m ist

$$10)\qquad f(\psi_m) = \frac{4\,\varepsilon}{e\sqrt{\pi}} = \frac{4}{e}\left(\frac{3}{2\,\pi}\,\frac{1}{\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1{,}0168}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Die von ψ_0

$$11)\qquad f(\psi_0) = \frac{6\,\varepsilon}{e^{3/2}\sqrt{\pi}} = \frac{6}{e^{3/2}}\left(\frac{3}{2\,\pi\,\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}92506}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Fig. 4.



Die erste Wahrscheinlichkeit ist gleich dem 1,0168-fachen des Verhältnisses der Geschwindigkeit 1 zu der $\sqrt{\overline{\psi^2}}$, die zweite gleich dem 0,92506 fachen des nämlichen Verhältnisses.

Die Curven, welche diese Geschwindigkeiten, die absolut wahrscheinlichste und die relativ wahrscheinlichste (charakteristische) im Verhältnisse zu ihren Wahrscheinlichkeiten in verschiedenen Zuständen darstellen, sind natürlich wieder gleichseitige Hyperbeln.

Die Wahrscheinlichkeitscurve selbst ist in Fig. 4 dargestellt.

Wir bilden nun noch das absolute Mittel einer Geschwindigkeitscomponente und das absolute Mittel der ganzen Geschwindigkeit.

Für ersteres haben wir, da auch die negativen Geschwindigkeiten als positive zu rechnen sind,

$$12)\quad \bar{q} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty q\, e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\varepsilon} = \left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}46066 \sqrt{\overline{\psi^2}},$$

$$q = \xi,\ \eta,\ \zeta.$$

Das zweite Mittel giebt

$$\bar{\psi} = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \psi^3 e^{-\varepsilon^2 \psi^2}\, d\psi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\varepsilon} = 2\bar{q}.$$

Die mittlere ganze Geschwindigkeit ist doppelt so gross wie eine ihrer mittleren Componenten.

Es wird aber

$$13)\quad \bar{\psi} = \left(\frac{8\,\overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}92132 \sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

Diese Gleichung ist sehr interessant, sie zeigt, dass in der That, worauf schon S. 133 hingewiesen worden ist, die absolute mittlere Geschwindigkeit einer Molekel nicht identisch ist mit der Quadratwurzel aus dem mittleren Quadrate der Geschwindigkeit, sondern nur das 0,92132fache davon beträgt. Dadurch verringern sich die dort angegebenen Zahlen für die durchschnittliche absolute Geschwindigkeit der Molekel und gehen über in

für Kohlensäure	36234	cm/sec.
„ Sauerstoff	42489	„
„ Stickstoff	45349	„
„ Wasserstoff	169741	„

Als Wahrscheinlichkeit haben wir

$$14)\quad \varphi(\bar{q}) = \frac{\varepsilon}{\pi} e^{-\frac{1}{\pi}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{\pi}}} \left(\frac{3}{2\pi\,\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{0{,}50261}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}$$

und

$$15)\quad f(\bar{\psi}) = \frac{16}{\pi\, e^{\frac{4}{\pi}}} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} = \frac{16}{\pi\, e^{\frac{4}{\pi}}} \left(\frac{3}{2\pi\,\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{0{,}98510}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Noch eine Geschwindigkeit wollen wir berechnen, nämlich diejenige, deren Wahrscheinlichkeit in der Mitte aller Wahrscheinlichkeiten liegt, also gleich $\frac{1}{2}$ ist. Diese Geschwindigkeit theilt die Gesammtzahl aller möglichen (positiven oder negativen) Geschwindigkeiten in zwei Gruppen von gleich viel Geschwindigkeiten, und es ist ebenso wahrscheinlich, dass eine Geschwindigkeit aus der einen Gruppe vorfällt als dass sie der anderen Gruppe angehört, sie steht also gewissermaassen in der Mitte und man kann sie darum die wahrscheinliche Geschwindigkeit nennen. Für die ganze Geschwindigkeit haben wir also, wenn die wahrscheinliche Geschwindigkeit mit ψ_w bezeichnet wird, der Gleichung zu genügen

$$4\pi\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3\int_0^{\psi_w}\psi^2 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\,d\psi = \frac{1}{2}$$

oder

$$\int_0^{\varepsilon\psi_w}\psi^2 e^{-\psi^2}\,d\psi = \frac{\sqrt{\pi}}{8}.$$

Das Integral links ist transcendent und lässt sich nicht in geschlossener Form darstellen. Durch Versuche findet man jedoch, dass es gleich $\frac{\sqrt{\pi}}{8}$ wird, wenn

$$\varepsilon\psi_w = 1{,}0875$$

gemacht wird, also haben wir

$$16)\qquad \psi_w = 1{,}0875\,\frac{1}{\varepsilon} = 1{,}0875\left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}88794\sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

Die wahrscheinliche Geschwindigkeit ist nicht mit der wahrscheinlichsten zu verwechseln, sie ist zufolge 8) das 1,0875fache von dieser und liegt zwischen ihr und der durchschnittlichen.

Die Wahrscheinlichkeit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ist

$$17)\qquad f(\psi_w) = \frac{4\varepsilon}{\sqrt{\pi}}(1{,}0875)^2 e^{-(1{,}0875)^2} = \frac{4\,(1{,}0875)^2}{e^{(1{,}0875)^2}}\left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$= \frac{1{,}00177}{\sqrt{\overline{\psi^2}}},$$

also fast genau gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeit 1 zu der Quadratwurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate.

Wir sahen, dass die wahrscheinliche Geschwindigkeit in der Mitte aller Geschwindigkeiten steht, über ihr giebt es ebenso viele Geschwindigkeiten als unter ihr. Demnach nimmt sie in der Reihe der

möglichen Geschwindigkeit dieselbe Stellung ein wie die 1 in der Reihe der Zahlen von 0 bis ∞. Messen wir alle Geschwindigkeiten durch diese wahrscheinliche Geschwindigkeit, so haben wir eine Hälfte, die von 0 bis 1 geht, und eine zweite, die von 1 bis ∞ reicht und in der Mitte steht die 1 als wahrscheinliche Geschwindigkeit. Denken wir uns jetzt alle Geschwindigkeiten zur nullten Potenz erhoben und zu einem Durchschnitte vereinigt, so giebt dieses 1, also können wir sagen, die wahrscheinliche Geschwindigkeit ist die durchschnittliche nullte Potenz aller möglichen Geschwindigkeiten. Wir haben jetzt folgende Reihe:

wahrscheinliche Geschwindigkeit ψ_w, bestimmt durch durchschnittliche 0te Potenz der Geschwindigkeiten;

durchschnittliche Geschwindigkeit $\overline{\psi}$, bestimmt durch durchschnittliche 1te Potenz der Geschwindigkeiten;

relativ wahrscheinlichste Geschwindigkeit ψ_0, bestimmt durch durchschnittliche 2te Potenz der Geschwindigkeiten.

Dazu kommt noch die

absolut wahrscheinlichste Geschwindigkeit ψ_m, bestimmt durch durchschnittliche 2te Potenz der Geschwindigkeiten.

Für irgend eine Componente ist die wahrscheinliche Geschwindigkeit bestimmt durch

$$\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_0^{q_w} e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq = \frac{1}{2}.$$

Daraus findet sich durch Probiren

18) $$q_w = 0{,}47694 \, \frac{1}{\varepsilon} = 0{,}47694 \left(\frac{2\,\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$= 0{,}38942 \sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

Eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit giebt es bei den Componenten nicht, wenn man nicht die Geschwindigkeit Null als solche ansehen will, welche die wahrscheinlichste ist.

Endlich berechnen wir noch $\overline{q^2}$, es ist

$$\overline{q^2} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} q^2 e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq.$$

Aber es ist nach der letzten Formel in der Anmerkung auf Seite 139

19) $$2\int_0^{\infty} q^2 e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq = \frac{1}{\varepsilon^3}\, \frac{2!}{2^2\; 1!} \sqrt{\pi} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\,\varepsilon^3}.$$

Also

$$\left.\begin{array}{ll} 20) & \overline{q^2} = \dfrac{\overline{\psi^2}}{3}, \\ \multicolumn{2}{l}{\text{wie wir immer angenommen haben, und}} \\ 21) & \sqrt{\overline{q^2}} = 0{,}57735 \sqrt{\overline{\psi^2}}. \\ \multicolumn{2}{l}{\text{Zufolge 12) findet man noch}} \\ 22) & \bar{q} = \sqrt{\dfrac{2\,\overline{q^2}}{\pi}} = 0{,}79788 \sqrt{\overline{q^2}} \end{array}\right\} q = \xi, \eta, \zeta.$$

Ich gebe für alle hier abgeleiteten Geschwindigkeiten als Beispiel die Zahlen für Wasserstoff an:

$\sqrt{\overline{\psi^2}}$	= 184 237 cm/sec.	$\sqrt{\overline{q^2}}$	= 106 369 cm/sec.
ψ_m	= 150 429 "	q_m	= 0 "
ψ_0	= 184 237 "	q_0	= 106 369 "
$\bar{\psi}$	= 169 741 ",	$\bar{q}$	= 84 871 "
ψ_w	= 163 591 "	q_w	= 71 745 "

Kommen wir jetzt zurück auf die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung im Sinne der kinetischen Gastheorie, so ist diese

$$23)\qquad p v = \frac{2}{3}\left(\frac{N\mu\,\overline{\psi^2}}{2}\right).$$

Besonders leicht interpretirbar wird sie, wenn die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eingeführt wird. Alsdann haben wir

$$24)\qquad p v = \left(\frac{1}{2} N\mu\,\psi_m^2\right).$$

Die rechte Seite stellt die wahrscheinlichste lebendige Kraft des Gases dar. Also die Arbeit, um ein Gas unter ständig gleichem Drucke vom Volumen 0 bis zu irgend einem Volumen v zu expandiren, ist gleich der wahrscheinlichsten lebendigen Kraft des Gases bei diesem Volumen und unter dem gegebenen Drucke.

Aehnlich haben wir:

$$25)\qquad p v = \frac{2}{3}\left(\frac{N\mu}{2}\,\psi_0^2\right),$$

$$26)\qquad p v = \frac{\pi}{4}\left(\frac{N\mu}{2}\,\bar{\psi}^2\right),$$

$$27)\qquad p v = 0{,}84556\left(\frac{N\mu}{2}\,\psi_w^2\right).$$

In den Klammern stehen immer die lebendigen Kräfte der betreffenden Bewegung. Thatsächlich vorhanden ist nur die lebendige

Kraft $\left(\frac{N\mu}{2}\overline{\psi^2}\right)$, die anderen sind nur rechnerisch ermittelt, sind jedoch alle physikalisch zu definiren.

Einen wichtigen Schluss noch haben wir zu ziehen. Wir haben zwar unter v das Volumen der Masseneinheit verstanden, die Gleichungen gelten aber selbstverständlich, was auch für ein Volumen v bezeichnen möge, wenn nur N stets die entsprechende Zahl der in diesem Volumen enthaltenen Molekeln bedeutet. Ist also V ein beliebiges Volumen und N die Zahl der darin vorhandenen Molekeln, so haben wir, indem von Gleichung 23) Gebrauch gemacht wird:

28) $$pV = \frac{1}{3} N\mu\overline{\psi^2}.$$

Da nun die Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen nicht von der Gasmenge abhängig ist, sondern keine Aenderung erfährt, wenn man gleichtemperirte Gase (wir sagen zunächst noch: gleicher Art) mit einander vereinigt, so kann in der thermokinetischen Definition der Temperatur letztere nur der Grösse $\mu\overline{\psi^2}$ proportional gesetzt werden. Das heisst:

Die thermokinetisch definirte absolute Temperatur ist proportional der mittleren kinetischen Energie einer Molekel, so lange natürlich als diese mittlere kinetische Energie einer Molekel überhaupt einen Sinn hat.

26. Erweiterung des Maxwell'schen Gesetzes auf Gase in Bewegung, Gase mit Molekularkräften, Gase mit Atombewegung, gemischte Gase.

Nun habe ich noch von einigen sehr wichtigen Erweiterungen des Maxwell'schen Gesetzes zu sprechen.

Die erste Erweiterung betrifft den Fall, dass das Gas sich auch als Ganzes bewegt, indem es strömt oder rotirt u. s. f.

Diese lässt sich auf Grund der hier gegebenen Ableitung für die Wahrscheinlichkeitsfunction des Maxwell'schen Gesetzes sehr leicht bewirken. Diese Ableitung bezog sich nämlich auf eine Function, deren Variabele die Differenz zweier Argumente war; vermehren wir jedes der Argumente um eine und dieselbe Grösse, so ändert sich nichts. Die Function für $\varphi(q - \overline{q})$ gilt also ebenso gut für $\varphi(q + r - \overline{q + r})$. Nun kann es kommen, dass die Gase ausser der inneren Bewegung der Molekeln noch eine äussere besitzen, bei der sie als Ganzes strömen oder sich drehen u. s. f. Sind nun die Componenten dieser äusseren Bewegung α, β, γ, so bleibt $\overline{\xi}$ der Mittelwerth auch von $(\xi + \alpha) - \alpha$, $\overline{\eta}$ der von $(\eta + \beta) - \beta$, $\overline{\zeta}$ der von

$(\zeta + \gamma) - \gamma$. Aber $\xi + \alpha = U$, $\eta + \beta = V$, $\zeta - \gamma = W$ sind die Componenten der ganzen Bewegung.

Folglich gelten für ein bewegtes Gas die Wahrscheinlichkeitsfunctionen

$$1)\quad \begin{aligned} \varphi(U) &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(U-\alpha)^2},\\ \varphi(V) &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(V-\beta)^2},\\ \varphi(W) &= \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(W-\gamma)^2},\\ \varphi(U, V, W) &= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2[(U-\alpha)^2+(V-\beta)^2+(W-\gamma)^2]}. \end{aligned}$$

Die Grösse ε haben wir in diesem Falle, indem die ganze Geschwindigkeit einer jeden Molekel (Molekulargeschwindigkeit einschliesslich der äusseren Geschwindigkeit) mit S bezeichnet wird, aus der Gleichung

$$2)\quad \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} S^2 e^{-\varepsilon^2[(U-\alpha)^2+(V-\beta)^2+(W-\gamma)^2]} dU\, dV\, dW = \overline{S^2}$$

zu ermitteln.

Da die α, β, γ jedenfalls endlich sind, wird auch

$$\overline{S^2} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} [(\xi+\alpha)^2 + (\eta+\beta)^2 + (\zeta+\gamma)^2]\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + 2\alpha\xi + 2\beta\eta + 2\zeta\gamma)\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

Nun sind die Integrationen unabhängig von einander, demnach wird, weil allgemein $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ ist,

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\varepsilon^2\xi^2} d\xi = \overline{\xi^2}.$$

Ferner haben wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0$$

und

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1,$$

somit

3) $\overline{S^2} = \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \overline{\psi^2} + \chi^2,$

woselbst χ die Geschwindigkeit allein der Bewegung des Gases als Ganzes darstellt. Andererseits ist aber wie früher

$$\varepsilon^2 = \frac{3}{2\,\overline{\psi^2}}, \quad \overline{\psi^2} = \frac{3}{2\,\varepsilon^2},$$

also

$$\frac{3}{2\,\varepsilon^2} = \overline{S^2} - \chi^2$$

und

4) $$\varepsilon = \left(\frac{3}{2\,(\overline{S^2} - \chi^2)}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Es tritt also nur an Stelle von $\overline{\psi^2}$ das $\overline{S^2} - \chi^2$ ein. Alles andere bleibt ungeändert.

Das ist ein grosser Vortheil der hier für die Wahrscheinlichkeitsfunction gegebenen Ableitung, dass der Fall einer hinzukommenden besonderen Bewegung des Gases (gleichgültig welcher Art) sich so leicht erledigt, was bei anderen Ableitungen keineswegs stattfindet.

Zur bequemeren Darstellung von $f(U, V, W)$ führen wir auch hier sphärische Coordinaten ein, indem wir setzen:

$$U = S\cos\vartheta,$$
$$V = S\sin\vartheta\cos\omega,$$
$$W = S\sin\vartheta\sin\omega.$$

Es ist dann wie sonst

$$dU\,dV\,dW = S^2 dS \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega,$$

ferner nach bekannten Formeln der analytischen Geometrie

5) $(U-\alpha)^2 + (V-\beta)^2 + (W-\gamma)^2 = S^2 + \chi^2 - 2S\chi\cos(S,\chi),$

wo (S, χ) der Winkel ist zwischen der Richtung der Gesammtbewegung und der der besonderen Bewegung des Gases als Ganzes. Denken wir uns das Coordinatensystem so gelegt, das seine x-Axe mit der letztgenannten Richtung zusammenfällt, so wird $(S, \chi) = \vartheta$, $\beta = \gamma = 0$, $\alpha = \chi$ und

6) $f(U, V, W)\, dU\, dV\, dW$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 S^2 e^{-\varepsilon^2(S^2+\chi^2-2S\chi\cos\vartheta)} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, dS.$$

Die Wahrscheinlichkeit also, dass die Geschwindigkeit einer Molekel ohne Rücksicht auf die Richtung überhaupt zwischen S und $S + dS$ liegt, ist hiernach

$$7_1)\qquad f(S)\,dS = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} S^2 e^{-\varepsilon^2(S^2+\chi^2-2S\chi\cos\vartheta)} \sin\vartheta\, d\omega\, d\vartheta\, dS.$$

Die Integration nach ω giebt den Factor 2π. Die nach ϑ den Factor

$$-\left(\frac{1}{\varepsilon^2\, 2S\chi}\, e^{-\varepsilon^2 2S\chi\cos\vartheta}\right)_0^{\pi} = \frac{+1}{\varepsilon^2\, 2S\chi}\left(e^{-2\varepsilon^2 S\chi} - e^{+2\varepsilon^2 S\chi}\right),$$

somit wird

$$7_2)\qquad f(S)\,dS = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\,\frac{S}{\chi}\left(e^{-\varepsilon^2(S-\chi)^2} - e^{-\varepsilon^2(S+\chi)^2}\right) dS,$$

eine Gleichung, welche von **Maxwell** herrührt und für $\chi = 0$ zu der früheren Gleichung für $f(\psi)\,d\psi$ führt.

Wir können auch die Druckgleichung auf den Fall erweitern, dass das Gas sich in Strömung befindet. Wir haben dabei von den Gleichungen unter 3), Abschnitt 23, Gebrauch zu machen. Die Strömung gehe in Richtung der positiven x-Axe vor sich, der Transport von bewegender Kraft in dieser Richtung ist dann für die Zeiteinheit, indem der Buchstaben u mit dem n vertauscht wird:

$$\left.\begin{aligned}
n_x(\xi+\chi) &= n\mu f(\xi+\chi,\eta,\zeta)\,(\xi+\chi)^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz\\
n_x(\eta) &= n\mu f(\xi+\chi,\eta,\zeta)\,(\xi+\chi)\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz\\
n_x(\zeta) &= n\mu f(\xi+\chi,\eta,\zeta)\,(\xi+\chi)\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz\\
&\text{In der entgegengesetzten Richtung haben wir:}\\
n_x(\xi-\chi) &= n\mu f(\xi-\chi,\eta,\zeta)\,(\xi-\chi)^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz\\
n_y(\eta) &= n\mu f(\xi-\chi,\eta,\zeta)\,(\xi-\chi)\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz\\
n_z(\zeta) &= n\mu f(\xi-\chi,\eta,\zeta)\,(\xi-\chi)\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz
\end{aligned}\right\}\quad 8)$$

Die letzteren Werthe sind zu den ersteren zu addiren und dann ist nach $\xi+\chi,\eta,\zeta$ bezw. $\xi-\chi,\eta,\zeta$ nach ξ von 0 bis ∞, nach η,ζ von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integriren. Das giebt also insgesammt

$$p_x = \frac{n\mu}{2}\left[\overline{(\xi+\chi)^2} + \overline{(\xi-\chi)^2} + \overline{(\xi+\chi)\eta} + \overline{(\xi-\chi)\eta} + \overline{(\xi+\chi)\zeta} + \overline{(\xi-\chi)\zeta}\right] dy\,dz.$$

Die Summe zweier Mittelwerthe ist gleich dem Mittelwerthe der Summe, somit

$$p_x = n\mu\left(\overline{\xi^2} + \overline{\chi^2} + \overline{\xi\eta} + \overline{\xi\zeta}\right).$$

Die Mittelwerthe so gebildet, wie oben angegeben ist. Aber dann ist, weil η, ζ alle Werthe von $-\infty$ bis $+\infty$ durchlaufen, während die ξ nur positiv bleiben, $\overline{\xi\eta} = \overline{\xi\zeta} = 0$, somit, weil auch $\overline{\chi^2} = \chi^2$ ist

$$9)\qquad p_x = n\mu\left(\overline{\xi^2} + \chi^2\right)$$

oder indem wir wie früher $\overline{\xi^2} = \frac{1}{3}\overline{\psi^2}$ setzen:

$$10)\qquad p_x = n\mu\left(\tfrac{1}{3}\overline{\psi^2} + \chi^2\right).$$

Der Druck in der Strömungsrichtung ist also so gross, wie der normale im Ruhezustande, vermehrt um die Energie der Strömungsbewegung. Da χ^2 ungeändert bleibt, wenn $+\chi$ in $-\chi$ verwandelt wird, herrscht der gleiche Druck auch entgegengesetzt der Strömungsbewegung. Senkrecht zur Strömungsbewegung haben wir dagegen wie früher

11) $$p_y = p_z = n\mu \tfrac{1}{3}\overline{\psi^2},$$

also einen geringeren Druck.

$\frac{n\mu}{2}\overline{\psi^2}$ ist die mittlere lebendige Kraft allein der Molekularbewegung in der Volumeneinheit während der Strömungsbewegung. Kommt dem Gase von aussen keine Energie zu, so muss, weil dann seine Gesammtenergie trotz der Strömung ungeändert bleibt

12) $$\overline{\psi^2} + \chi^2 = \overline{\psi'^2}$$

sein, woselbst $\overline{\psi'}$ die Geschwindigkeit der Molekel im Ruhezustande des Gases bedeutet, also ist ψ jedenfalls kleiner als ψ', somit ist der Seitendruck eines abgeschlossen gegen die Aussenwelt strömenden Gases jedenfalls geringer als der eines ruhenden und überhaupt ist auch die Energie seiner reinen Molekularbewegung geringer als im Ruhezustande. Ist also die Temperatur jener Energie proportional, so folgt, dass ein Gas, welches zu strömen beginnt, sich zugleich abkühlt, wie die Erfahrung auch bestätigt. Wir kommen hierauf später nochmals zurück, hier handelte es sich nur um die Druckgleichung an sich.

Zweitens haben wir von irgend welchen Kraftwirkungen, welche die Molekel während ihrer Bewegung durch andere Molekeln etwa erfährt, ganz abgesehen. Nun müssen sich allerdings solche Kraftwirkungen, wenn sie vorhanden sind, im Laufe der Zeit gegenseitig aufheben, denn da eine Molekel sich nach allen Richtungen unterschiedslos bewegt, erlitte sie auch nach allen Richtungen solche Kraftwirkungen, und da im Durchschnitt alle Molekeln gleich wirken, müssten sich im Laufe der Zeit die Wirkungen compensiren. Die Kraftwirkungen als solche werden deshalb im Wahrscheinlichkeitsgesetze keinen Ausdruck finden können. Soweit sie in Betracht kommen, bliebe dieses Gesetz ungeändert. Allein die Kraftwirkungen repräsentiren eine gewisse Energie und diese wiederum bedingt, dass die Bewegung der Molekeln nun in so fern gebunden ist, als sie dem Principe der Erhaltung der Energie gehorchen muss. Zwischen den Geschwindigkeiten und der Energie der Kräfte besteht also eine Beziehung, welche nicht unbeachtet gelassen werden darf. Ist nun diese Energie für die Kraftcomponenten in Richtung der x-Axe, in einem Stadium der Bewegung, in welchem die Geschwindigkeiten ξ_k, η_k, ζ_k sind, ω_{kx}, und haben ω_{ky}, ω_{kz} die entsprechende Bedeutung für die Kraftcomponenten

in Richtung der y- bezw. z-Axe, geben ferner $\overline{\omega_x}$, $\overline{\omega_y}$, $\overline{\omega_z}$ die Mittelwerthe dieser Energieen an, so haben wir zu den Producten unter 3) bezw. 4) in Abschnitt 24, falls allgemein $\varphi'(\omega)$ bedeutet, dass eine Molekel die potentielle Energie ω hat, noch die Factoren hinzuzufügen

13) $$\varphi'(\omega_{1x})\varphi'(\omega_{1y})\varphi'(\omega_{1z})\varphi'(\omega_{2x})\varphi'(\omega_{2y})\varphi'(\omega_{2z})\ldots\ldots \varphi'(\omega_{nx})\varphi'(\omega_{ny})\varphi'(\omega_{nz})$$

bezw.

14) $$\varphi'(\omega_{1x}-\overline{\omega_x})\varphi'(\omega_{1y}-\overline{\omega_y})\varphi'(\omega_{1z}-\overline{\omega_z})\varphi'(\omega_{2x}-\overline{\omega_x})\varphi'(\omega_{2y}-\overline{\omega_y}) \varphi'(\omega_{2z}-\overline{\omega_z})\ldots\ldots\varphi'(\omega_{nx}-\overline{\omega_x})\varphi'(\omega_{ny}-\overline{\omega_y})\varphi'(\omega_{nz}-\overline{\omega_z})$$

und die ω entsprechen nach dem Principe der Erhaltung der Kraft der Bedingung

15) $$2\left(\sum_{k=1}^{k=n}(\omega_{kx}-\overline{\omega_x})+\sum_{k=1}^{k=n}(\omega_{ky}-\overline{\omega_y})+\sum_{k=1}^{k=n}(\omega_{kz}-\overline{\omega_z})\right) =\sum_{k=1}^{k=n}(\psi_k^2-\overline{\psi^2}).$$

Nunmehr ist das Maximum zu suchen mit Rücksicht sowohl auf die $\overline{\xi}$, $\overline{\eta}$, $\overline{\zeta}$ (wie früher S. 136) als auch auf die $\overline{\omega_x}$, $\overline{\omega_y}$, $\overline{\omega_z}$. Da jedoch die φ von den φ' ganz unabhängig sein müssen, bleibt alles Frühere ungeändert und das Maximum ist in Bezug auf das neue Product der φ' für sich zu ermitteln. Nennen wir dieses Product Π, so ist sein Maximum relativ, weil noch die Bedingungsgleichung zu erfüllen ist, nach der bekannten Regel ist hiernach

$$\Pi+2\lambda'[\Sigma(\omega_{kx}-\overline{\omega_x})+\Sigma(\omega_{ky}-\overline{\omega_y})+\Sigma(\omega_{kz}-\overline{\omega_z})-\Sigma(\psi_k^2-\overline{\psi^2})]$$

zu einem absoluten Maximum durch Differentiation nach den $\overline{\omega}$ zu machen, wobei λ' irgend ein von den $\overline{\omega}$ jedenfalls unabhängiger Factor ist.

Genau so wie früher ergiebt sich hiernach für irgend eines der φ'

$$\frac{d\log\varphi'(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})}{d(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})}=-2\lambda',\quad k=1,2,3\cdots,n;\ p=x,y,z$$

und es wird

$$\varphi'(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})=(B)e^{-2\lambda'(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})},$$

somit auch

16) $$\varphi'(\omega_{kp})=(B)e^{-2\lambda'\omega_{kp}}$$

und allgemein

17) $$\varphi'(\omega_x)\varphi'(\omega_y)\varphi'(\omega_z)=(B^3)e^{-2\lambda'(\omega_x+\omega_y+\omega_z)}.$$

Aber $\omega_x+\omega_y+\omega_z$ ist die gesammte potentielle Energie der Kräfte, heisst diese ω, so haben wir, indem f' die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass eine Molekel die potentielle Energie ω, bestehend aus den drei Theilenergieen ω_x, ω_y, ω_z, hat

$$18)\qquad f'(\omega_x, \omega_y, \omega_z) = B^3 e^{-2\lambda'(\omega_x + \omega_y + \omega_z)} = B^3 e^{-2\lambda'\omega}.$$

Mit diesen φ' und f' sind die entsprechenden φ und f zu multipliciren. Hiernach erweitert sich das Maxwell'sche Gesetz dahin, dass, wenn die Molekeln Kräfte auf einander ausüben, die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$. ζ und $\zeta + d\zeta$, bei einer potentiellen Energie zwischen ω_x und $\omega_x + d\omega_x$, ω_y und $\omega_y + d\omega_y$, ω_z und $\omega_z + d\omega_z$ ist:

$$\varphi(\xi)\,\varphi'(\omega_x)d\xi\, d\omega_x = Ce^{-\varepsilon^2\xi^2 - 2\lambda'\omega_x} d\xi\, d\omega_x,$$
$$\varphi(\eta)\,\varphi'(\omega_y)d\eta\, d\omega_y = Ce^{-\varepsilon^2\eta^2 - 2\lambda'\omega_y} d\eta\, d\omega_y,$$
$$19)\quad \varphi(\zeta)\,\varphi'(\omega_z)d\zeta\, d\omega_z = Ce^{-\varepsilon^2\zeta^2 - 2\lambda'\omega_z} d\zeta\, d\omega_z;$$
$$f(\xi, \eta, \zeta) f'(\omega_x, \omega_y, \omega_z) d\xi\, d\eta\, d\zeta\, d\omega_x\, d\omega_y\, d\omega_z$$
$$= C^3 e^{-\varepsilon^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - 2\lambda'(\omega_x + \omega_y + \omega_z)} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, d\omega_x\, d\omega_y\, d\omega_z,$$

wobei

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \psi^2, \qquad \omega_x + \omega_y + \omega_z = \omega.$$

Anwenden lassen sich diese allgemeineren Gleichungen nicht, denn es ist durchaus nicht bekannt, wie die Molekeln auf einander aus der Ferne wirken, die Energieen ω kennen wir nicht.

Da die Energieen als solche positiv sind, muss die Grösse λ' auch positiv sein, hieraus folgt, dass durch die Existenz der Kräfte die Mittelwerthe der Geschwindigkeiten und ihrer Potenzen sich verkleinern, es verkleinert sich also auch der Eigendruck des Gases.

Die dritte Erweiterung, von der noch zu sprechen ist, besteht in Folgendem: Die Molekeln sind als mathematische Punkte behandelt worden, wären sie starre Körper, so hätte das auch nichts zu bedeuten, selbst dann nicht, wenn sie als solche auch etwa rotiren würden, das Maxwell'sche Gesetz bliebe bestehen, statt Molekel hätten wir nur zu sagen: Schwerpunkt der Molekel. Nun aber verlangen die in der Chemie studirten Eigenschaften, dass die Molekeln als aus einzelnen Atomen bestehend angesehen werden, und zwar nicht allein bei Gasen, welche chemisch zusammengesetzt sind; sondern auch bei Gasen, welche Elemente sind. Ueber die Zahl der Atome in einer Molekel sind wir nicht unterrichtet, nur die Zahl der Atomcomplexe kennen wir, d. h. der Aggregate von Atomen, welche jedes für sich ein zusammengehöriges System bildet, und wenn wir von einatomigen, zweiatomigen, dreiatomigen u. s. f. Molekeln reden, meinen wir auch, dass es sich um Molekeln handelt, die aus einem, aus zwei, aus drei u. s. f. Atomcomplexen bestehen, deren jeder Eigenschaften hat, die gerade seine Atome zu einem System zusammenhalten. Nun kann es gar nicht ausbleiben, dass, wenn die Molekeln wirklich zusammenstossen, dadurch auch in ihnen Erzitterungen entstehen, welche die Atome einzeln oder in Complexen in Bewegung setzen. Im Allgemeinen werden also die Atome in der Molekel noch gesonderte Bewegungen ausführen, worüber schon früher gesprochen ist. Es können nun

zwei Fälle eintreten, entweder behält eine Molekel stets dieselben Atome, und, wenn es ihre Atome wechselt, bleibt eine Molekel stets aus Atomen gleicher Gattungen in stets gleicher Zahl zusammengesetzt, oder dieses findet nicht statt, und einige Molekeln verlieren Atome, zerlegen sich, während andere möglicherweise welche gewinnen, also sich erweitert zusammensetzen. Der erste Fall ist der eines bestimmten chemisch unveränderlichen Körpers, der zweite eines Körpers, der chemisch sich ändert, indem in ihm Dissociationen und Bindungen Platz greifen. Gase können sich je nach ihrem Zustande, z. B. ihrer Temperatur, in beiden Fällen befinden.

Von vornherein ist klar, dass keine innere Bewegung in einem Körper, welche auf Kräften beruht, die dem Gesetze der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung unterworfen sind, die Bewegung seines Schwerpunktes ändern kann. Zersprënge die Erde in staubgleiche Splitter, die sich durch den ganzen Weltraum zerstreuten, der Schwerpunkt der Erde würde nach wie vor die gewohnte Bewegung um die Sonne vollführen. Gilt also das Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung auch für die Kräfte, welche zwischen den Atomen wirken, so kann im ersten Falle (durchschnittliche Erhaltung der Atome im Molekel) die Bewegung der Molekel als Ganzes (ihres Schwerpunktes) durch die Bewegung der Atome in ihr nicht beeinflusst werden. Das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz bleibt alsdann gleichfalls bestehen. In der durch die Gleichungen 19) erweiterten Form gälte es nicht allein für die Molekeln, sondern auch für die Atome, nur würden ξ, η, ζ die Atomgeschwindigkeiten, ω_x, ω_y, ω_z die Atomenergieen (mechanische Energieen und chemische) bedeuten und man hätte nur darauf zu achten, dass bei den Atomen für die ξ, η, ζ unter allen Umständen endliche Werthe angesetzt werden müssen, weil sonst die Molekeln zerfallen würden. Die ω sind ohnedies stets endliche Grössen.

Im zweiten Falle lässt sich, so lange die Zertheilung der Molekeln oder deren Vergrösserung fortgeht, kaum etwas voraussagen. Die Gleichungen 19) gelten dann immer nur für Momente, und dieses auch nur, wenn die Zertheilung und Vergrösserung, im Verhältniss zu den Geschwindigkeitsänderungen langsam geschieht. Bliebe auch — was noch zweifelhaft ist — ihre allgemeine Form erhalten, die Constanten und Energieen würden ständig variiren.

Endlich viertens kann es vorkommen, dass ein Gas überhaupt nicht homogen ist, indem es aus einer Mischung verschiedener Gase besteht, wie beispielsweise die Luft. Die Erfahrung hat gelehrt:

Mischungen idealer Gase verhalten sich genau so, wie die einzelnen idealen Gase; mischt man ideale Gase, so tritt keinerlei merkbare Aenderung ein (abgesehen natürlich davon, dass Druck und Volumen sich ändern), namentlich bleibt die Temperatur ungeändert.

Daraus folgt sofort, dass das Maxwell'sche Gesetz für solche Mischungen genau so gilt, wie für homogene Gase und zwar gilt es für jeden Bestandtheil für sich, indem von Bestandtheil zu Bestandtheil die Constante ε andere und andere Werthe aufweist. Der Einfachheit halber nehmen wir ein Gemisch von zwei Gasen an. Die Geschwindigkeitscomponenten in dem einen Gase seien ξ_1, η_1, ζ_1; die im anderen ξ_2, η_2, ζ_2, die Werthe der Constante ε seien ε_1 bezw. ε_2.

Für eine Molekel des ersten Gases ist dann

$$f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) = f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) = \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon_1^2(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)},$$

für eine des zweiten Gases

$$f(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) = f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = \left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon_2^2(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2)}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass zugleich die erste Molekel die Geschwindigkeitscomponenten ξ_1, η_1, ζ_1 und die zweite die ξ_2, η_2, ζ_2 hat, wird hiernach

$$f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2).$$

Die beiden Molekeln können zusammenstossen, wir nehmen an, sie thun es, gehen dann ihre Componenten über in ξ'_1, η'_1, ζ'_1; ξ'_2, η'_2, ζ'_2, so muss die Wahrscheinlichkeit, dass sie zugleich diese neuen Componenten haben, so gross sein, wie die, dass sie die Componenten ξ_1, η_1, ζ_1; ξ_2, η_2, ζ_2 hatten, denn jene ergeben sich mit Nothwendigkeit aus diesen, also haben wir

$$f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \\ = f(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) f(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2).$$

Nun ändert sich aber, wenn, wie wir stets angenommen haben, die Molekeln sich wie völlig elastische Kugeln verhalten und Kräfte zwischen ihnen nicht wirken, ihre gemeinschaftliche Energie durch den Stoss nicht, hat also die erste Molekel durch den Stoss die Energie a gewonnen, so muss die zweite die Energie a verloren haben, somit folgt

$$\frac{1}{2}\mu_1(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) = \frac{1}{2}\mu_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + a,$$

und zugleich

$$\frac{1}{2}\mu_2(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2) = \frac{1}{2}\mu_1(\xi_2'^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) - a,$$

woselbst μ_1 die Masse der ersten, μ_2 die der zweiten Molekel bedeutet. Hiernach haben wir

20) $$f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \\ = f\left(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \frac{2a}{\mu_1}\right) f\left(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - \frac{2a}{\mu_2}\right).$$

Setzen wir für die f ihre Werthe ein, so wird also [1])

$$1 = e^{-\varepsilon_1^2 \frac{2a}{\mu_1} + \varepsilon_2^2 \frac{2a}{\mu_2}},$$

somit

$$\frac{\varepsilon_1^2}{\mu_1} = \frac{\varepsilon_2^2}{\mu_2}$$

oder zufolge der Werthe von ε_1^2 und ε_2^2, nämlich

$$\varepsilon_1^2 = \frac{3}{2\overline{\psi_1^2}}, \qquad \varepsilon_2^2 = \frac{3}{2\overline{\psi_2^2}},$$

21) $$\mu_1 \overline{\psi_1^2} = \mu_2 \overline{\psi_2^2}.$$

Daraus folgt: die mittlere lebendige Kraft ist in dem einen Bestandtheile so gross wie in dem anderen. Das gilt nun selbstverständlich für alle Bestandtheile, wenn deren mehr als zwei vorhanden sind.

In jedem Gasgemisch haben alle Molekeln, unabhängig davon, welchem Bestandtheile sie angehören, eine und dieselbe mittlere lebendige Kraft.

Sofort können wir hieraus und aus dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze einen neuen Satz ableiten.

Offenbar gilt der obige Satz ebenso, wenn die Gase getrennt sind, falls sie sich nur sonst unter genau gleichen Verhältnissen befinden, denn durch das Vermischen wird, wie wir gesehen haben (und die Erfahrung mit grosser Annäherung bestätigt), nichts geändert. Haben nun zwei Gase gleiches Volumen, gleichen Druck und gleiche Temperatur (thermokinetisch gemessen), so wird nach Gleichung 28) in Abschnitt 25

$$N_1 \mu_1 \overline{\psi_1^2} = N_2 \mu_2 \overline{\psi_2^2},$$

also wegen Gleichung 21)

22) $$N_1 = N_2.$$

Das heisst allgemein:

Unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur haben gleiche Volumina verschiedener Gase gleich viele Molekeln.

Das ist der Satz von Avogadro. Wir sahen früher, Abschnitt 22, dass die Erfahrung ergeben hatte, Gase hätten unter gleicher Temperatur und gleichem Drucke in gleichen Volumina gleich viele Molekulargewichte. Jetzt wird die Bedeutung klarer, indem jedes Molekulargewicht sich an eine Molekel bindet.

Ferner vermischen wir Gase mit einander und nennen den Druck, den sie dann zusammen ausüben, p, so ist

[1]) Wie man aus der obigen Functionalgleichung die Functionen selbst, das Maxwell'sche Gesetz, ableiten kann, wird in G. Kirchhoff's Vorlesungen über die Theorie der Wärme S. 152 erwiesen.

23) $$p = \frac{1}{3}\left(n_1 \mu_1 \overline{\psi_1^2} + n_2 \mu_2 \overline{\psi_2^2} + \cdots + n_k \mu_k \overline{\psi_k^2}\right),$$

woselbst die Indices sich auf die verschiedenen Gase beziehen und die n, μ, $\overline{\psi^2}$ die bekannten Bedeutungen haben. Nun ist aber für jedes einzelne der Gase für sich der Druck

$$p_1 = \frac{1}{3} n_1 \mu_1 \overline{\psi_1^2}, \quad p_2 = \frac{1}{3} n_2 \mu_2 \overline{\psi_2^2}, \cdots, \quad p_k = n_k \mu_k \overline{\psi_k^2},$$

also

24) $$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_k,$$

das heisst: der Gesammtdruck ist gleich der Summe der Drucke, die jedes der Gase für sich allein ausüben würde.

Man nennt dieses Gesetz das der Partialdrucke, es stammt von Dalton. Es folgt aber aus diesem Satze nicht etwa, dass ein Gemisch jedes der Gase nur unter seinem Partialdrucke steht, vielmehr steht es unter dem Gesammtdrucke.

27. Die mittlere Weglänge der Molekeln.

Für gewisse Fragen in der Gastheorie ist die Kenntniss der mittleren Länge des Weges, den eine Molekel frei, d. h. ohne gegen andere Molekeln anzustossen, zurücklegen kann, von Wichtigkeit. Clausius war es, der diese Grösse in die Wissenschaft eingeführt und damit ein neues Untersuchungsgebiet eröffnet hat. Veranlasst wurde er zu ihrer Berechnung durch die excessiv grossen Werthe, welche er für die durchschnittliche Geschwindigkeit der Gasmolekeln ermittelt hatte. Man erhob nämlich daraus gegen die kinetische Gastheorie das Bedenken, dass, wenn ihren Rechnungen zufolge die Gasmolekeln sich mit so grosser Geschwindigkeit bewegen sollten, ein Gas sich sofort nach allen Richtungen ausbreiten müsse, selbst wenn es in einen Raum gebracht würde, der schon ein anderes Gas enthält. Mit anderen Worten, Gase müssten mit grosser Schnelligkeit durch andere Gase diffundiren, was aber der Erfahrung nach keineswegs der Fall ist, da im Gegentheil die Diffusion der Gase durch Gase im Verhältniss zu der Geschwindigkeit der Molekularbewegung ausserordentlich langsam vor sich geht. Da berechnete eben Clausius, wie weit eigentlich eine Gasmolekel sich frei bewegen kann, bis sie gegen eine andere, oder bis eine andere gegen sie anstösst, und kam zu einer so minimalen Grösse, dass hieraus sofort die grosse Langsamkeit der Diffusion klar wurde. Später gewann diese Grösse, eben die mittlere molekulare Weglänge, auch für die Theorie der Reibung der Gase und für andere Fragen in der Gaslehre grosse Bedeutung. Ich werde ihre Ableitung erst nach den von Clausius und Maxwell ausgearbeiteten und allgemein anerkannten Methoden darstellen und dann dasjenige vor-

führen, was ich selbst dazu zu sagen habe; es kann nämlich Niemandem, der sich mit den hierüber geführten Untersuchungen etwas genauer beschäftigt, entgehen, dass hier trotz der sorgfältigen Arbeiten noch Vieles unsicher und unklar ist.

Eine Molekel bewege sich nach allen möglichen Richtungen mit der mittleren Geschwindigkeit $\overline{\psi}$. Welches ist der Weg, den sie im Durchschnitt zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen zurücklegt? Sei der Weg überhaupt l, ist τ die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen, so haben wir

1) $$l = \tau\psi.$$

Der mittlere Weg zwischen zwei Zusammenstössen wird also

2_1) $$\overline{l} = \overline{\tau\psi}.$$

Darf man für $\overline{\tau\psi}$ setzen $\overline{\tau}\ \overline{\psi}$, so bedeutet $\overline{\tau}$ die mittlere Bewegungsdauer zwischen zwei Zusammenstössen.

Bezeichnen wir aber mit ν die Anzahl der Zusammenstösse in der Zeiteinheit, so ist der mittlere Werth von τ gleich

3) $$\overline{\tau} = \frac{1}{\nu - 1},$$

also ist die mittlere Weglänge $\overline{l}$ gleich

2_2) $$\overline{l} = \frac{\overline{\psi}}{\nu - 1}$$

und es ist die Grösse ν zu bestimmen [1]).

Nach Clausius und Anderen verfährt man in folgender Weise: Wir sprechen allgemein von einem Zusammenstosse zweier Molekeln, wenn die Bahn einer Molekel durch die Nähe einer anderen Molekel geknickt oder gar zurückverlegt wird. Es ist dazu nicht nöthig, dass die Molekeln substanziell auf einander prallen, es genügt schon, wenn eine Molekel einer anderen so nahe kommen kann, dass ihre Bahn jene Aenderung erfährt. Die Molekeln hätten dann gewisse Sphären um sich, die sie gegenseitig nicht durchdringen können. Von vornherein steht zu vermuthen, dass diese Sphären nichts an sich Unveränderliches sind, dass vielmehr zwei Sphären sich um so mehr durchdringen können, je heftiger der Zusammenstoss ist, je grösser die Geschwindigkeitsdifferenz in Richtung der Verbindungslinie ist. Wir nehmen aber an, dass es sich um Mittelwerthe handelt und sprechen von einem mittleren Radius der Wirkungssphäre, indem wir darunter die halbe grösste Weite verstehen, bis zu der sich zwei Molekeln im Durchschnitt nicht nahe kommen können, ohne dass sie im vorbezeichneten Sinne zusammenstossen. σ sei diese mittlere Wirkungsweite.

---

[1]) $\nu - 1$, weil jeder Weg durch zwei Stosspunkte begrenzt ist.

Zunächst sei angenommen, die anderen Molekeln ruhten und eine Molekel bewege sich zwischen ihnen. Indem sie sich bewegt, beschreibt der vordere Theil der Wirkungssphäre einen cylindrischen Raum. Zusammenstossen kann sie nur mit Molekeln, die sich innerhalb dieses Raumes befinden. Ist aber $\mathfrak{v}$ das Volumen dieses Raumes für die in der Zeiteinheit zurückgelegte Weglänge, n die Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit, so beträgt die wahrscheinliche Zahl Molekeln in diesem Raume $n\mathfrak{v}$, also ist die Wahrscheinlichkeit w für den Zusammenstoss mit irgend einer dieser Molekeln gleich n, multiplicirt mit dem Verhältnisse des Volumens $\mathfrak{v}$ zu der Volumeneinheit, d. h.

$$4) \qquad w = n\mathfrak{v}.$$

$\mathfrak{v}$ ist gleich dem Inhalte eines Cylinders von der Länge $\overline{\psi}$ und dem Querschnitte $\pi\sigma^2$, der nach beiden Seiten durch Halbkugeln vom Radius σ bezw. $-\sigma$ geschlossen ist, also

$$\mathfrak{v} = \pi\sigma^2\overline{\psi} + \frac{2}{3}\pi\sigma^3 - \frac{2}{3}\pi\sigma^3 = \pi\sigma^2\overline{\psi}$$

und

$$5_1) \qquad w = n\pi\sigma^2\overline{\psi}.$$

Wenn die anderen Molekeln nicht in Ruhe verharren, sondern sich bewegen, können wir auf den früheren Fall zurückgelangen, indem wir der sich bewegenden Molekel nur diejenige Bewegung zuschreiben, die ihr im Durchschnitt relativ zu den anderen Molekeln zukommt. Nennen wir diese $\overline{\psi_r}$, so bliebe also die obige Formel bestehen, nur wäre anstatt $\overline{\psi}$ diese relative Geschwindigkeit $\overline{\psi_r}$ zu setzen, also ist für diesen Hauptfall

$$5_2) \qquad w = n\pi\sigma^2\overline{\psi_r}.$$

Dieselbe Grösse giebt aber auch die wahrscheinliche Anzahl Zusammenstösse in der Zeiteinheit. Hiernach wird

$$6_1) \qquad \nu = w = n\pi\sigma^2\overline{\psi_r},$$

somit

$$7_1) \qquad \overline{l} = \frac{\overline{\psi}}{n\pi\sigma^2\overline{\psi_r} - 1}.$$

Die Grösse $\overline{\psi_r}$ ist leicht zu bestimmen, wenn wir allen Molekeln nur eine und dieselbe mittlere Geschwindigkeit zuschreiben; zunächst haben wir, indem mit $\overline{\xi}, \overline{\eta}, \overline{\zeta}$ die mittleren Geschwindigkeitscomponenten der hervorgehobenen Molekel bezeichnet werden und mit $\overline{\xi'}, \overline{\eta'}, \overline{\zeta'}$ die einer der anderen

$$\overline{\psi_r^2} = (\overline{\xi} - \overline{\xi'})^2 + (\overline{\eta} - \overline{\eta'})^2 + (\overline{\zeta} - \overline{\zeta'})^2.$$

Nehmen wir die Bewegungsrichtung der einen Molekel zur Axe sphärischer Coordinaten, so wird

$$\bar{\xi} - \bar{\xi}' = \bar{v} \cos\vartheta.$$
$$\bar{\eta} - \bar{\eta}' = \bar{v} \sin\vartheta \cos\omega.$$
$$\bar{\zeta} - \bar{\zeta}' = \bar{v} \sin\vartheta \sin\omega.$$

somit

8) $$\overline{v_r} = \bar{v}\sqrt{2(1 - \cos\vartheta)} = 2\bar{v}\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Dieses gilt für alle Molekeln, welche um ϑ gegen die Bewegungsrichtung der hervorgehobenen Molekel geneigt sind. Die Zahl dieser und die aller, welche Bahnen haben, die um einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta - d\vartheta$ gegen die bezeichnete Richtung geneigt sind, verhält sich zu der Zahl der in einer mit dem Radius 1 um die Molekel geschlagenen Kugel vorhandenen Molekeln wie die Fläche einer Zone von der Weite ϑ und der Breite $d\vartheta$ auf der Kugelfläche zu der Fläche der ganzen Kugel, wir haben also noch mit $2\pi\sin\vartheta\, d\vartheta$ zu multipliciren, durch 4π zu dividiren und nach ϑ von 0 bis 180° zu integriren, hiernach wird

$$\overline{v_r} = \bar{v}\int_0^\pi \sin\frac{\vartheta}{2}\sin\vartheta\, d\vartheta = 4\bar{v}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\, d\left(\frac{\vartheta}{2}\right),$$

oder

9₁) $$\overline{v_r} = \frac{4}{3}\bar{v}.$$

Zuletzt erhalten wir also

6₂) $$\nu = \frac{4}{3}\pi n \sigma^2 \bar{v}$$

und

7₂) $$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\frac{4}{3}\pi n \sigma^2 \bar{v} - 1}.$$

Gewöhnlich lässt man das Glied -1 als sehr klein gegen das erste Glied fort, dann wird

7₃) $$\bar{l} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi n \sigma^2}.$$

Den Zähler haben wir uns mit der Volumeneinheit multiplicirt zu denken, da er sich auf die Volumeneinheit beziehen sollte. Multipliciren wir nun Zähler und Nenner mit σ, so ist auch

7₄) $$\frac{\bar{l}}{\sigma} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi n \sigma^3},$$

das heisst, die **mittlere Weglänge** verhält sich zum **mittleren Wirkungsradius** wie die **Volumeneinheit** zum **Volumen aller darin enthaltenen Wirkungssphären**.

Der Satz sieht sehr plausibel aus, er enthält aber die bedenkliche Behauptung, dass die mittlere Weglänge bei gleicher Wirkungssphäre für alle Verhältnisse die nämliche ist.

Ehe ich ihn weiter discutire, erwähne ich die strengere Berechnung nach Maxwell, welche zugleich darthut, dass der obige Satz durchaus nicht etwa selbstverständlich ist. Es ist bei der Berechnung der mittleren relativen Geschwindigkeit angenommen worden, dass alle Molekeln gleiche absolute Geschwindigkeit haben. Das trifft nicht zu, wir haben deshalb diese mittlere relative Geschwindigkeit gemäss den genaueren Gleichungen unter 1) in Abschnitt 25 abzuleiten.

Da wir die durchschnittliche Weglänge für alle Molekeln zusammen im Durchschnitt berechnen wollen, ist auch $\bar{\psi}_r$ für alle Molekeln im Durchschnitt zu bilden. Nach den citirten Gleichungen ist deshalb

$$9)\ \bar{\psi}_r = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{(\xi'-\xi)^2+(\eta'-\eta)^2+(\zeta'-\zeta)^2}$$

$$e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'.$$

Nun haben wir

$$2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2) = (\xi'-\xi)^2+(\eta'-\eta)^2 + (\zeta'-\zeta)^2+(\xi'+\xi)^2+(\eta'+\eta)^2+(\zeta'+\zeta)^2.$$

Dieses führt auf den Gedanken, als neue Variabeln einzusetzen

$$\xi'-\xi = u; \qquad \xi'+\xi = U,$$
$$\eta'-\eta = v; \qquad \eta'+\eta = V,$$
$$\zeta'-\zeta = w; \qquad \zeta'+\zeta = W,$$

woraus folgt

$$\xi' = \frac{U+u}{2}, \qquad \eta' = \frac{V+v}{2}, \qquad \zeta' = \frac{W+w}{2};$$

$$\xi = \frac{U-u}{2}, \qquad \eta = \frac{V-v}{2}, \qquad \zeta = \frac{W-w}{2};$$

$$(\xi'-\xi)^2+(\eta'-\eta)^2+(\zeta'-\zeta)^2 = u^2+v^2+w^2;$$

$$\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2 = \frac{1}{2}(u^2+v^2+w^2+U^2+V^2+W^2).$$

Nach einem Satze aus der Integralrechnung ist ferner, wenn ein System unabhängiger Variabeln $x_1, x_2, x_3 \ldots, x_n$ ersetzt wird durch ein System gleichfalls unabhängiger Variabeln $y_1, y_2, y_3 \ldots, y_n$

$$dx_1\,dx_2\,dx_3 \ldots dx_n = \Delta\,dy_1\,dy_2\,dy_3 \ldots dy_n,$$

woselbst Δ die stets absolut zu rechnende Functionaldeterminante der x mit Bezug auf die y ist, nämlich:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_2} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_n} & \frac{\partial x_2}{\partial y_n} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{vmatrix}$$

In unserem Falle wird diese Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = \frac{1}{2^3}.$$

Also geht das sechsfache Integral über in

$$\overline{\psi^2} = \frac{1}{2^3}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \iiiiii \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\, e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(u^2+v^2+w^2)}$$

$$e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(U^2+V^2+W^2)}\, du\, dv\, dw\, dU\, dV\, dW.$$

Die Grenzen sind wieder sämmtlich $-\infty$ und $+\infty$. Hier sind aber die u, v, w von den U, V, W getrennt. Nun haben wir

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}\,\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(U^2+V^2+W^2)}\, dU\, dV\, dW = 1,$$

also

$$\bar{\psi}_r = \left(\frac{\sqrt{2}\,\varepsilon}{2\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\, e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(u^2+v^2+w^2)}\, du\, dv\, dw.$$

Hier führen wir die üblichen Polarcoordinaten ein und erhalten

$$\overline{\psi_r} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} q^3 e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(q^2)} \sin\vartheta \, dq \, d\vartheta \, d\omega,$$

oder nach Ausführung der Integration nach ω und nach ϑ

$$\overline{\psi_r} = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int_0^\infty q^3 e^{-\frac{\varepsilon^2}{2} q^2} dq = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \frac{2}{\varepsilon^4} = \frac{4}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\varepsilon}$$

oder gemäss den Formeln für $\overline{\psi^2}$ und $\overline{\psi}$ in Abschnitt 25

$$9_2) \qquad \overline{\psi_r} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sqrt{\overline{\psi^2}} = \sqrt{2}\, \overline{\psi}.$$

Nach der ungenaueren Rechnung hatten wir gefunden $\overline{\psi_r} = \frac{4}{3} \overline{\psi}$, also wäre der Werth $\overline{\psi_r}$ nach der ersten Ueberschlagsrechnung, wenn wir ihn mit $(\overline{\psi_r})_1$ bezeichnen:

$$9_3) \qquad (\overline{\psi_r})_1 = \frac{4}{3} \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\overline{\psi^2}},$$

somit der genauere Werth

$$9_4) \qquad \overline{\psi_r} = (\overline{\psi_r})_1 \left(\frac{9}{8}\right)^{\frac{1}{2}} = 1{,}06066\, (\overline{\psi_r})_1,$$

also nur wenig von dem ersten Werthe verschieden. Wir bekommen aber in zweiter Näherung für die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit

$$6_3) \qquad \nu = 4 \sqrt{\frac{\pi}{3}}\, n \sigma^2 \sqrt{\overline{\psi^2}},$$

oder

$$6_4) \qquad \nu = \sqrt{2}\, \pi n \sigma^2 \overline{\psi}$$

und für die mittlere Weglänge

$$7_5) \qquad \bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{4 \sqrt{\frac{\pi}{3}}\, n \sigma^2 \sqrt{\overline{\psi^2}} - 1}$$

oder

$$7_6) \qquad \bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{\sqrt{2}\, \pi n^2 \sigma^2 \overline{\psi} - 1},$$

oder auch

$$7_7) \qquad \bar{l} = \frac{\left(\frac{8 \overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}\, \pi n \sigma^2 \left(\frac{8 \overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - 1}.$$

Lässt man im Nenner das zu vernachlässigende Glied fort, so bleibt in beiden Fällen

$$7_8)\qquad \bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, n\, \sigma^2}.$$

Diese Formel rührt von **Maxwell** her, die erstgegebene unter 7_4), woselbst $\overline{v_r}$ unter der Annahme gleicher Molekulargeschwindigkeiten berechnet war, ist von **Clausius** aufgestellt; sie war, wie bemerkt, überhaupt die erste Formel für $\bar{l}$. Die strengere Formel giebt kleinere mittlere Weglängen als die weniger strenge, also grössere Stosszahlen.

Die abgeleitete mittlere Weglänge bezieht sich auf sämmtliche Molekeln im Durchschnitt, denn wir haben $\overline{v_r}$ für sämmtliche Molekeln im Durchschnitt berechnet. O. E. **Meyer** hat gezeigt[1]), wie man das $\overline{v_r}$ auch für eine einzelne Molekel ableiten kann. Zunächst ist für eine solche einzelne Molekel, indem wir dann $\overline{v_r}$ mit $\overline{v_r'}$ bezeichnen

$$10)\quad \overline{v_r'} = \left(\frac{k}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{(\xi' - \xi)^2 + (\eta' - \eta)^2 + (\zeta' - \zeta)^2}\; e^{-k^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Nehmen wir, wie bei der Ableitung der Gleichung 8), wieder die Bewegungsrichtung der Molekel zur Axe sphärischer Coordinaten und zugleich zur Axe der x, so dass $\xi' = v'$, $\eta' = 0$, $\zeta' = 0$ wird, so ergiebt sich

$$\overline{v_r'} = \left(\frac{k}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int\int\int q^3 e^{[illegible]} \sin\vartheta\, dq\, d\vartheta\, d\omega.$$

also ähnlich wie auf S. 167

$$\overline{v_r'} = \frac{1}{v'}\left(\frac{k}{\sqrt{\pi}}\right)\int [illegible]\; e^{-k^2(q - v')^2}\, dq.$$

Es ist nun

$$\int [illegible]\, dx$$

$$\int [illegible]\, dx.$$

Ebenso [illegible]

$$\int [illegible]\, dx$$

[illegible]

$$= \int_0^\infty (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - \int_0^{\psi'} (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx,$$

also

$$\overline{\psi'_r} = \frac{1}{\psi'}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)\left\{\int_0^\infty (x + \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - \int_0^\infty (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx \right.$$

$$\left. + 2\int_0^{\psi'} (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx \right\}.$$

Die beiden ersten Integrale geben zusammengezogen (s. Anm. auf S. 139)

$$4\psi' \int_0^\infty x e^{-\varepsilon^2 x^2} dx = \frac{2\psi'}{\varepsilon^2}.$$

Das dritte reducirt sich folgendermaassen, es ist gleich der Summe

$$\int_0^{\psi'} x^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - 2\psi' \int_0^{\psi'} x e^{-\varepsilon^2 x^2} dx + \psi'^2 \int_0^{\psi'} e^{-\varepsilon^2 x^2} dx$$

$$= + \frac{\psi'}{2\varepsilon^2} e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} + \left(\psi'^2 + \frac{1}{2\varepsilon^2}\right)\int_0^{\psi'} e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - \frac{\psi'}{\varepsilon^2}.$$

Zusammen wird hiernach

$$\psi'_r = \frac{1}{\psi'} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{\varepsilon^2} \psi' e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} + 2\left(\psi'^2 + \frac{1}{2\varepsilon^2}\right)\int_0^{\psi'} e^{-\varepsilon^2 x^2} dx \right\}$$

$$= \frac{e^{-\varepsilon^2 \psi'^2}}{\sqrt{\pi}\,\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon^2\sqrt{\pi}} \frac{2\varepsilon^2 \psi'^2 + 1}{\psi'} \int_0^{\varepsilon\psi'} e^{-x^2} dx.$$

Zufolge Gleichung 9_2) wird dieses auch

10_1) $$\overline{\psi'_r} = \frac{1}{\sqrt{8}} e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} \bar{\psi}_r + \frac{1}{\varepsilon^2\sqrt{\pi}} \frac{2\varepsilon^2 \psi'^2 + 1}{\psi'} \int_0^{\varepsilon\psi'} e^{-x^2} dx,$$

oder auch

10_2) $$\overline{\psi'_r} = \frac{\bar{\psi}}{2} e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{4\psi'^2 + \frac{\pi}{2}\bar{\psi}^2}{\psi'} \int_0^{\varepsilon\psi'} e^{-x^2} dx.$$

Das rechts noch stehende Integral lässt sich nur durch Reihenentwickelung ermitteln.

Für eine bestimmte Molekel, deren Geschwindigkeit ψ' ist, wird

die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses mit irgend einer anderen Molekeln

$$11)\qquad \nu' = w' = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\left\{\psi' e^{-\varepsilon^2\psi'^2} + \frac{4\psi'^2 + \frac{\pi}{2}\bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\,\psi'}\int_0^{\varepsilon\psi'} e^{-x^2}\,d[illegible]\right.$$

und dieses ist auch gleich der Anzahl ν der Stösse, welche die Mo[illegible] in der Zeiteinheit erfährt, wenn sie in eine Schaar von n Molekel[illegible] die Volumeneinheit geräth, deren mittlere Geschwindigkeit $\bar{\psi}$ ist.

Die mittlere Weglänge für diese Molekel ist

$$12)\qquad \bar{l}' = \frac{\psi'}{w'}.$$

Für $\psi' = 0$ ist die Wahrscheinlichkeit

$$w'_0 = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\left\{\psi' + \frac{4\psi'^2 + \frac{\pi}{2}\bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\,\psi'}\,\varepsilon\psi'\right\}_{\psi'=0} = n\pi\sigma^2\bar{\psi}.$$

Das stimmt mit Gleichung 5), wie zu erwarten stand, denn die W[illegible]scheinlichkeit, dass eine bewegte Molekel gegen ruhende stösst, i[illegible] gross wie die, dass bewegte gegen eine ruhende treffen.

Kehren wir zu der für alle Molekeln geltenden mittleren W[illegible]länge zurück, so war also in der einfachsten Form nach Maxwe[illegible]

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n\sigma^2},$$

das heisst die mittlere Weglänge verhält sich zur Län[illegible]einheit wie die Volumeneinheit zu dem $\sqrt{2}$fachen alle[illegible] diesem Volumen enthaltenen Cylinder, deren Höhe [illegible] Längeneinheit, deren Querschnitt der grösste Quersch[illegible] der Wirkungssphäre ist, oder die mittlere Weglänge [illegible]hält sich zum Wirkungsradius wie das $\sqrt{\frac{8}{9}}$fache [illegible] Volumeneinheit zum Volumen aller darin enthalte[illegible] Wirkungssphären.

[illegible] abgesehen von der fr[illegible] [illegible] etwas zu gross, nämlich [illegible] [illegible] die Zeit zwischen [illegible] [illegible] Punkt gegen Punkt.

[illegible] die Sphären [illegible] [illegible] mittlere Weg[illegible] [illegible] aber nicht um [illegible] [illegible] geringeren [illegible] [illegible] dieser Be[illegible]

gleich dem mittleren Betrage aller Lothe von den einzelnen Halbkugelpunkten auf die Aequatorebene der Sphäre sein. Dieser mittlere Betrag ist leicht zu erhalten. Ein Loth von einem Punkte, nach welchem der Radius der Sphäre gegen die Bewegungsrichtung um ϑ geneigt ist, hat die Länge $\sigma \cos\vartheta$. Die Zahl der Radien, welche Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ mit der Bewegungsrichtung bilden, ist nach einem schon öfter gemachten Schlusse $2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$, die Zahl der Lothe also gleich der $2\pi\sigma^2 \sin\vartheta\, d\vartheta$, multiplicirt mit $\frac{\cos\vartheta}{\pi\sigma^2}$, weil für diese die Projection auf die Aequatorebene in Frage kommt, also ist die gesuchte Correction

$$\frac{2\pi\sigma^2}{\pi\sigma^2}\,\sigma \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2}{3}\,\sigma.$$

Das wäre von dem früheren Werthe von l abzuziehen, wenn die Molekel nur gegen ruhende Molekeln stiesse. Bewegen sich aber die anderen Molekeln gleichfalls, so kommen sie ihr entgegen oder entfernen sich von ihr, das muss die Correction beeinflussen, und da die Annäherung oder Entfernung im Verhältniss zu der Raschheit der Bewegung steht, so ist $\frac{2}{3}\,\sigma$ noch mit der Geschwindigkeit der herannahenden bezw. sich entfernenden Molekeln zu multipliciren und durch die relative Geschwindigkeit der stossenden Molekel zu dividiren, also mit $\frac{\psi}{\psi_r}$ zu multipliciren. Das ist noch mit der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses bei bestimmter Geschwindigkeit zu multipliciren und im Mittelwerthe zu berechnen. Hiernach erhalten wir als Correction aller Weglängen zusammen, wenn eine Molekel mit anderen zusammenstösst:

$$\frac{2}{3}\,\sigma\,\pi\sigma^2 n \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}\,\frac{\psi_r}{\psi_r}\,\psi\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta',$$

also

$$\frac{2}{3}\,\sigma\,\pi n\sigma^2 \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)} \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta',$$

zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$. Bilden wir das Mittel für alle Molekeln überhaupt, so wird die mittlere Correction aller Weglängen einer Molekel

$$d(\Sigma l) = \frac{2}{3}\,\sigma\,\pi n\sigma^2 \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \iiiint\!\!\iint \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$$
$$e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'.$$

Darin ist nun

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta' = 1.$$

Ferner haben wir nach Einführung sphärischer Coordinaten

$$\iiint \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$= 4\pi \int_0^\infty \psi^3 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \frac{2\pi}{\varepsilon^4},$$

somit

$$d(\Sigma \bar{l}) = \frac{2}{3}\,\sigma\,\pi\, n\,\sigma^2 \frac{2}{\sqrt{\pi}\,\varepsilon} = \frac{2}{3}\,\pi\, n\,\sigma^3\,\bar{\psi}.$$

Die Summe Σ bezieht sich auf alle Zusammenstösse einer Molekel in der Zeiteinheit. Dividiren wir durch die Zahl der Zusammenstösse in dieser Zeiteinheit, so ergiebt sich die Correction für die mittlere Weglänge zwischen zwei Zusammenstössen

$$d\bar{l} = \frac{\frac{2}{3}\pi n \sigma^3 \bar{\psi}}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2 \bar{\psi}} = \frac{\sqrt{2}}{3}\,\sigma$$

und es wird

13) $$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, n\,\sigma^2} - \frac{\sqrt{2}}{3}\,\sigma.$$

Wir haben nun die Formeln auf **Gemische von Gasen** zu erweitern. Der Einfachheit halber nehmen wir ein Gemisch von zwei Gasen an, auf das eine beziehen wir den Index 1, auf das andere den Index 2. Wiederum ist für irgend eine Molekel etwa des ersten Gases

$$\bar{l} = \frac{\bar{\psi}}{\nu - 1} = \frac{\bar{\psi}}{\nu_1 + \nu_2 - 1}.$$

ν_1 ist die Zahl der Zusammenstösse in der Zeiteinheit der Molekel mit Molekeln gleicher Art, also des ersten Gases, ν_2 die mit Molekeln des zweiten Gases. Für ν_1 gilt die frühere Formel

$$\nu_1 = \sqrt{2}\,\pi\, n_1\,\sigma_1^2\,\bar{\psi}_1.$$

ν_2 haben wir genau so zu berechnen wie früher ν_1, also ist erst $(\bar{v}_r)_{12}$ zu ermitteln, das heisst die mittlere relative Geschwindigkeit einer Molekel des ersten Gases gegen eine solche des zweiten. Wir finden sie wie in Formel 9)

14) $$(\bar{v}_r)_{12} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiiint\!\!\iint \sqrt{(\xi_1-\xi_2)^2+(\eta_1-\eta_2)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2}$$
$$\cdot\, e^{-\varepsilon_1^2(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)-\varepsilon_2^2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)}\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2.$$

Die Integrationen sind zwischen $-\infty$ und $+\infty$ zu nehmen.

Hier kann man die $\xi'-\xi$, $\eta'-\eta$, $\zeta'-\zeta$ zwar noch als Variabele einführen, nicht mehr aber die $\xi'+\xi$, $\eta'+\eta$, $\zeta'+\zeta$, an deren Stelle sind als Variabeln $\xi_1+\mu\xi_2$, $\eta_1+\mu\eta_2$, $\zeta_1+\mu\zeta_2$ zu setzen. Macht man nämlich

$$\varepsilon_1^2(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)+\varepsilon_2^2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)=\varepsilon_1^2\,\alpha[(\xi_1-\xi_2)^2+(\eta_1-\eta_2)^2$$
$$+(\zeta_1-\zeta_2)^2]+\varepsilon_2^2\,\beta[(\xi_1+\mu\xi_2)^2+(\eta_1+\mu\eta_2)^2+(\zeta_1+\mu\zeta_2)^2],$$

so hat man

$$\alpha\varepsilon_1^2+\beta\varepsilon_2^2=\varepsilon_1^2,\quad \alpha\varepsilon_1^2+\beta\mu^2\varepsilon_2^2=\varepsilon_2^2,\quad \varepsilon_1^2\alpha-\varepsilon_2^2\beta\mu=0.$$

Hieraus ergiebt sich

$$\varepsilon_1^2\alpha=\frac{\varepsilon_1^2\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2},\quad \varepsilon_2^2\beta=\frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2},\quad \mu=\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}.$$

Indem man also setzt

$$\xi_1-\xi_2=u;\quad \xi_1+\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\xi_2=U,$$
$$\eta_1-\eta_2=v;\quad \eta_1+\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\eta_2=V,$$
$$\zeta_1-\zeta_2=w;\quad \zeta_1+\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\zeta_2=W,$$

wird

$$\sqrt{(\xi_1-\xi_2)^2+(\eta_1-\eta_2)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2}=\sqrt{u^2+v^2+w^2},$$
$$\varepsilon_1^2(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)+\varepsilon_2^2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)=\frac{\varepsilon_1^2\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}(u^2+v^2+w^2)$$
$$+\frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}(U^2+V^2+W^2),$$

zur Bildung von $d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1\,d\xi_2\,d\eta_2\,d\zeta_2$ bedarf es nach den Angaben auf S. 166 der Kenntniss der Functionaldeterminante der ξ u. s. f. nach den u u. s. f. Es ist aber

$$\xi_1=\frac{\varepsilon_2^2u+\varepsilon_1^2U}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2},\quad \xi_2=\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}(U-u),$$
$$\eta_1=\frac{\varepsilon_2^2v+\varepsilon_1^2V}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2},\quad \eta_2=\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}(V-v),$$
$$\zeta_1=\frac{\varepsilon_2^2w+\varepsilon_1^2W}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2},\quad \zeta_2=\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}(W-w),$$

also wird die Functionaldeterminante ebenso gebaut sein, wie die früher auf S. 166 angegebene, abgesehen vom Factor

$$\frac{1}{(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^6}$$

und sie ergiebt sich zu

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_2^2 & 0 & 0 & -\varepsilon_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2^2 & 0 & 0 & -\varepsilon_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2^2 & 0 & 0 & -\varepsilon_1^2 \\ \varepsilon_1^2 & 0 & 0 & \varepsilon_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1^2 & 0 & 0 & \varepsilon_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1^2 & 0 & 0 & \varepsilon_1^2 \end{vmatrix} = \varepsilon_1^6 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^3.$$

Die ganze Determinante wird also $\frac{\varepsilon_1^6}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^3}$, somit

$$(\bar{v}_r)_{12} = \frac{\varepsilon_1^6}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^3} \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

$$e^{-\frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(u^2 + v^2 + w^2) - \frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(U^2 + V^2 + W^2)} du\, dv\, dw\, dU\, dV\, dW$$

zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$.
Wiederum ist

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}\right)^3 \int\!\!\int\!\!\int e^{-\frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(U^2 + V^2 + W^2)} dU\, dV\, dW = 1.$$

Ferner, indem man Polarcoordinaten einführt,

$$\int\!\!\int\!\!\int \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\, e^{-\frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(u^2 + v^2 + w^2)} du\, dv\, dw$$

$$= 4\pi \int_0^\infty \psi^3 e^{-\frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\psi^2} d\psi = 2\pi \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^2}{\varepsilon_1^4 \varepsilon_2^4},$$

also

14₁) $$(\bar{\psi}_r)_{12} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}.$$

Für $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ kommt der in Gleichung 9_2) **angegebene Werth**
Nach Einführung der Werthe von ε_1, ε_2 nämlich

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{v}_1}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{\psi}_2},$$

geht aber obiger Ausdruck über in

14₂) $$(\bar{v}_r)_{12} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{\psi}_2^2},$$

also ist $(\bar{\psi}_r)_{12}$ einfach die Resultante der mittleren **relativen** Geschwindigkeiten der Molekeln der Bestandtheile.

Die Stosszahl in der Zeiteinheit wird für die **Molekel der ersten** bezw. der zweiten der beiden Bestandtheile

15) $$(\nu)_1 = \sqrt{2}\, \pi n_1 \sigma_1^2 \bar{v}_1 + \pi n_2 \sigma^2 \sqrt{\bar{\psi}_1^2 + \bar{\psi}_2^2},$$

16) $$(\nu)_2 = \sqrt{2}\, \pi n_2 \sigma_2^2 \bar{v}_2 + \pi n_1 \sigma^2 \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{\psi}_2^2},$$

somit die mittleren Weglängen

$$17)\quad (\bar{l})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma_1^2 + \pi n_2 \sigma^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\overline{\psi_2}}{\overline{\psi_1}}\right)^2}},$$

$$18)\quad (\bar{l})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma_2^2 + \pi n_1 \sigma^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\overline{\psi_1}}{\overline{\psi_2}}\right)^2}}.$$

In diesen Gleichungen ist σ der Radius einer Wirkungssphäre, deren Grösse zwischen derjenigen für Molekeln des ersten Gases und für solche des zweiten Gases liegen wird; wir können

$$19)\quad \sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

ansetzen.

Wenn ein Gas sich in strömender Bewegung befindet, so ist die thatsächliche Weglänge einer Molekel in Richtung der Strömung gleich der molekularen, vermehrt um die aus der Strömung resultirende Weglänge. Die molekulare aber bleibt fast ungeändert, wenn nicht die Strömungsgeschwindigkeit im Verhältniss zur Molekulargeschwindigkeit in Betracht kommt, was bei Experimenten kaum je der Fall ist. Die obigen Formeln bleiben also in der Regel in Kraft, auch wenn ein Gas als Ganzes oder in einzelnen Theilen strömt, so dass innerhalb seiner Masse gewöhnliche Relativbewegungen vorhanden sind. Für den einfachen Fall, dass ein Gas in zwei Schichten nach gleicher Richtung, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten a_1, a_2 strömt, ist

$$20)\quad (\nu)_1 = \sqrt{2}\,\pi \sigma^2 \overline{\psi} \left(n_1 + n_2 \left[1 + \frac{2}{3\pi}\left(\frac{a_1 - a_2}{\overline{\psi}}\right)^2 + \cdots\right]\right),$$

$$21)\quad (\nu)_2 = \sqrt{2}\,\pi \sigma^2 \overline{\psi} \left(n_2 + n_1 \left[1 + \frac{2}{3\pi}\left(\frac{a_1 - a_2}{\overline{\psi}}\right)^2 + \cdots\right]\right),$$

woselbst n_1, n_2 die Zahl der Molekel in der Volumeneinheit des mit der Geschwindigkeit a_1 bezw. a_2 strömenden Gastheiles ist. Die Glieder $\left(\frac{a_1 - a_2}{\overline{\psi}}\right)^2 \cdots$ sind sehr klein, da $\overline{\psi}$ meist gegen $a_1 - a_2$ sehr gross ist. Die Ableitung geschieht genau so wie die für die Formeln 15), 16)[1]. Die mittlere Weglänge ist

$$22)\quad (\bar{l})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2}\left[1 - \frac{2 n_1}{3 \pi n}\left(\frac{a_1 - a_2}{\overline{\psi}}\right)^2 + \cdots\right] - \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma,$$

$$23)\quad (\bar{l})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2}\left[1 - \frac{2 n_2}{3 \pi n}\left(\frac{a_1 - a_2}{\overline{\psi}}\right)^2 + \cdots\right] - \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma,$$

---

[1]) O. E. Meyer l. c., Mathematische Zusätze.

wo n die Anzahl aller in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln bedeutet.

Nun sind noch einige nicht unwichtige Bemerkungen zu machen. Die mittlere Weglänge ist allgemein umgekehrt proportional n und σ^2. Da wir $\pi\sigma^2$ noch mit der Längeneinheit multiplicirt zu denken haben, so enthält der Satz eigentlich einen Gemeinplatz, er besagt nur, dass die Molekel gegen alle Theilchen stösst, die ihre Wirkungssphäre auf ihrem Wege findet; die Factoren, z. B. $\frac{1}{\sqrt{2}}$, kommen noch hinzu, weil auch die anderen Molekeln sich bewegen, sie also mehr finden muss, als wenn sie allein sich bewegen würde. Wenn nun $\sigma = 0$ ist, so würde hiernach $\bar{l} = \infty$ sein und die Molekel nirgend anstossen, es sei denn, sie träfe unendlich viele Molekeln auf ihrem Wege. Das kann nicht wohl richtig sein, denn auch wenn zwei mathematische Punkte sich gegen einander bewegen, müssen sie auf einander treffen können. Der Sinn dieses Einwandes ist aber der: die Consequenz der Entwickelungen, „dass nämlich die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstössen ins Unendliche abnimmt und die mittlere Weglänge ins Unendliche zunimmt, wenn die Wirkungssphäre ins Unendliche abnimmt und nicht zugleich die Zahl der Molekeln ins Unendliche zunimmt", kann nicht streng richtig sein, weil etwas Anderes denkbar ist.

Das ist das Eine; ein Zweites betrifft den Umstand, auf den schon S. 168 hingewiesen ist, dass nämlich die Formel für $\bar{l}$ ganz allein von σ und n abhängt, aber von allen anderen Umständen unbeeinflusst ist. Denken wir uns ein Gas in eine unausdehnbare Hülle eingeschlossen, so dass n stets denselben Werth beibehält, und erhitzen wir es oder kühlen es ab, so würde die mittlere Weglänge der Molekeln dabei immer dieselbe bleiben, wenn nicht die Wirkungssphäre sich änderte. Ja, erhitzen wir das Gas ins Unendliche, so bliebe die mittlere Weglänge immer noch dieselbe, wie wenn wir es bis zum absoluten Nullpunkt abkühlten. Im letzteren Falle aber kommen, wenn die kinetische Theorie der Wärme überhaupt Geltung haben soll, die Molekeln ganz zur Ruhe, in diesem Falle also muss $\bar{l} = 0$ sein, somit müsste σ mit abnehmender Temperatur unendlich gross werden, da ja n immer endlich bleibt, was wohl nicht zugestanden werden kann. Der mathematische Einwand, dass ja l aus der Gleichung $\frac{\bar{\psi}}{\nu}$ gewonnen ist und dass, wenn $\bar{\psi} = 0$ ist, auch $\nu = 0$ ist, kann nicht erhoben werden, denn ν soll proportional $\bar{\psi}$ sein, der Ausdruck $\frac{\bar{\psi}}{\nu}$ ist also nicht unbestimmt, und zweitens kommt es hierauf gar nicht an, sondern allein auf die Formel für $\bar{l}$ ohne Rücksicht auf ihre Herleitung. Führt diese Herleitung zu einer Formel, die nicht plausibel ist, so muss sie irgendwie unvollständig sein. Ich habe mich vergeblich bemüht, nachzuweisen,

worin die Unvollständigkeit der gewöhnlichen Herleitung beruht. Vermuthen kann ich nur, dass die Herleitung lediglich die Möglichkeit von Zusammenstössen berücksichtigt, aber keine Bedingungen enthält, wann solche Zusammenstösse stattfinden, denn wenn beispielsweise eine Schaar von Molekeln in gleicher Bahn einer Molekel verweilt, befindet sich diese Schaar immer in der Bahn der Molekel, und doch finden keine Zusammenstösse statt.

Für punktförmige Molekeln sind diese Bedingungen für den Zusammenstoss offenbar folgende:

1. Die Bahnen der beiden Molekeln müssen einander schneiden.

2. Von einem Zeitmoment an gerechnet müssen die von den Molekeln bis zur Stossstelle zurückzulegenden Wege den Geschwindigkeiten in der Bahn umgekehrt proportional sein (da die Molekeln sonst nicht die Stossstelle gleichzeitig erreichen).

3. Keine der Molekeln darf durch andere Molekeln am Erreichen der Stossstelle gehindert werden. Die erste Bedingung kann analytisch in verschiedener Weise ausgedrückt werden. Sind x_0, y_0, z_0 bezw. x_0', y_0', z_0' die Coordinaten der Ausgangsstellen der beiden Molekeln, l, l' die bis zur Stossstelle zu durchlaufenden Bahnen, ξ, η, ζ bezw. ξ', η', ζ' die Componenten der Geschwindigkeiten, so sind beispielsweise solche Ausdrücke

$$\alpha_1)\quad (x_0 - x_0')(\eta\zeta' - \zeta\eta') + (y_0 - y_0')(\zeta\xi' - \xi\zeta') + (z_0 - z_0')(\xi\eta' - \eta\xi') = 0,$$

oder

$$\alpha_2)\quad (x_0 - x_0')^2 + (y_0 - y_0')^2 + (z_0 - z_0')^2 = l^2 + l'^2 - 2\,l l' \cos^2(l, l'),$$

oder

$$\alpha_3)\quad \alpha + \beta + \gamma = 180^0,$$

wenn α, β, γ die Winkel des Dreiecks l, l' und der Verbindungslinie der Ausgangspunkte von l, l' symbolisiren.

Die zweite Bedingung ergiebt

$$\beta)\quad \frac{l}{\psi} = \frac{l'}{\psi'},$$

woselbst ψ, ψ' die Geschwindigkeiten der beiden Punkte in ihren Bahnen bedeuten.

Die dritte endlich bewirkt, dass man den Anfangspunkt der Bahnen nicht beliebig zurückverlegen kann; vielmehr muss man, wenn $\bar{l}$ die durchschnittliche Länge der Bahn einer Molekel angiebt,

$$\gamma)\quad l \leqq \bar{l}, \qquad l' \leqq \bar{l}$$

ansetzen.

Sucht man also die Wahrscheinlichkeit, dass Molekeln zusammenstossen, so darf diesen Bedingungen nicht widersprochen werden, das heisst alle Grössen sind so zu wählen, dass diesen Bedingungen genügt werden kann, wenn ihnen auch nicht in allen Fällen genügt wird.

Nun sei die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel den Weg 1 frei zurücklegt, gleich a, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie den Weg l frei zurücklegt, gleich

24) $$w_l = a^l,$$

eine Gleichung, die von Clausius herrührt.

Die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die zweite Molekel ist

$$w_{l'} = a^{l'}.$$

Demnach die Wahrscheinlichkeit, dass von einem bestimmten Moment ab bis zu einem bestimmten anderen Momente die eine Molekel den Weg l, die andere den l' frei zurücklegt:

25) $$w_{l,l'} = a^{l+l'} = a^{l\left(1+\frac{l'}{l}\right)}.$$

Da die Projectionen von l, l' auf die Coordinatenaxen sind $x_0 - x$, $y_0 - y$, $z_0 - z$; $x_0' - x'$, $y_0' - y'$, $z_0' - z'$, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass von einem bestimmten Moment an bis zu einem bestimmten Moment die beiden Molekeln in Richtung der Coordinatenaxen eben jene Projectionen zurücklegen:

26_1) $$w_{x,y,z;x',y',z'} = a^{(x_0-x)+(y_0-y)+(z_0-z)+(x_0'-x')+(y_0'-y')+(z_0'-z')}$$

Man setzte

$$\lambda = -\frac{1}{\log a},$$

dann wird

27) $$w_l = e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad w_{l'} = e^{-\frac{l'}{\lambda}}; \quad w_{l,l'} = e^{-\frac{l+l'}{\lambda}},$$

28) $$w_{x',y',z';\,x,y,z} = e^{-\frac{(x_0-x)+(y_0-y)+(z_0-z)+(x_0'-x')+(y_0'-y')+(z_0'-z')}{\lambda}}.$$

Ausser der ersten und zweiten Molekel sei noch eine dritte Molekel vorhanden, welche sich in derselben Zeit um die Strecke $l + dl$ bewegt. Die Wahrscheinlichkeit für diese und die erste Molekel ist dann

$$w_{l',l+dl} = e^{-\frac{l+l'}{\lambda}-\frac{dl}{\lambda}},$$

$$w_{x',y',z';\,x+dx,y+dy,z+dz} = e^{-\frac{(x_0-x)+(y_0-y)+(z_0-z)+(x_0'-x')+(y_0'-y')+(z_0'-z')}{\lambda}-\frac{dx+dy+dz}{\lambda}}.$$

Die Differenz dieser Wahrscheinlichkeit und der früher angegebenen, also

$$\Delta w = w_{x',y',z';\,x,y,z} - w_{x',y',z';\,x+dx,\,y+dy,\,z+dz}$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass die erste Molekel mit einer der beiden Molekeln, deren Wege l und $l + dl$ sind, zusammenstösst. Ist die durchschnittliche Zahl der Molekeln auf der Längeneinheit gleich n_1, so giebt jene Differenz, mit n_1 multiplicirt, die Wahrscheinlichkeit, dass

die erste Molekel mit irgend einer Molekel aus der Zahl derer, deren Bahnlänge zwischen l und $l + dl$ liegt, zusammentrifft. Wir müssen aber noch den Ausdruck für diese Wahrscheinlichkeit gegenüber den erwähnten Bedingungen für das Zusammenstossen widerspruchsfrei stellen. Wir haben alle Molekeln in ihren Bewegungen von demselben Moment ab verfolgt, zusammenstossen kann eine Molekel mit der ersten Molekel nur, wenn ihre Bewegungen gleichzeitig ihr Ende erreichen, das heisst also zufolge der Gleichung unter β), es muss sein

$$\frac{l}{\psi} = \frac{l'}{\psi'} = \tau,$$

$$x_0 - x = \tau\xi,\ y_0 - y = \tau\eta,\ z_0 - z = \tau\zeta;\ x_0' - x' = \tau\xi',$$
$$y_0' - y' = \tau\eta',\ z_0' - z' = \tau\zeta'.$$

Da hieraus für den Fall, dass $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$, das heisst, dass die Bahnen sich schneiden sollen, was für das Zusammenstossen zufolge der ersten Bedingung erforderlich ist, sich ergiebt

$$x_0 - x_0' = \tau(\xi - \xi'),\ y_0 - y_0' = \tau(\eta - \eta'),\ z_0 - z_0' = \tau(\zeta - \zeta'),$$

so ist, wie man sich leicht überzeugt, die Gleichung α_1) identisch erfüllt. Die obigen Annahmen schliessen also den Fall eines Schneidens der Bahnen ein, und ein Widerspruch gegen die erste Bedingung besteht nicht. Dieser Bedingung wird sogar für keine der Molekeln widersprochen, denn alle Molekeln sollten sich in gleicher Bahn bewegen. Dagegen ist der zweiten Bedingung zunächst nur für eine Molekel, die mit der Weglänge l', Rechnung getragen. Soll der zweiten Bedingung auch für alle anderen Molekeln, wie erforderlich, nicht widersprochen werden, so muss für alle Werthe von dl zwischen O und dl sein

$$\frac{l + dl}{\psi + d\psi} = \frac{l}{\psi} = \frac{l'}{\psi'} = \tau.$$

Daraus bestimmt sich zunächst $d\psi$, nämlich

$$d\psi = \frac{\psi}{l}\,dl.$$

Weiter haben wir

$$dx = \tau\,d\xi, \quad dy = \tau\,d\eta, \quad dz = \tau\,d\zeta.$$

Aber es ist, weil dl in Richtung von l liegt:

$$dx = \frac{\xi}{\psi}\,dl, \quad dy = \frac{\eta}{\psi}\,dl, \quad dz = \frac{\zeta}{\psi}\,dl.$$

Folglich haben wir, indem noch die Gleichung $\tau\psi = l'$ beachtet wird

$$d\xi = \xi\,\frac{dl}{l}, \quad d\eta = \eta\,\frac{dl}{l}, \quad d\zeta = \zeta\,\frac{dl}{l}$$

und

$$dx = \tau\xi\,\frac{dl}{l},\quad dy = \tau\eta\,\frac{dl}{l},\quad dz = \tau\zeta\,\frac{dl}{l}.$$

Nunmehr wird

29) $$w_{l,v} = e^{-\frac{l}{\lambda}\left(1+\frac{\psi'}{\psi}\right)},$$

30) $$w_{x,y,z;\,x',y',z'} = e^{-\tau\frac{\xi+\eta+\zeta}{\lambda}-\tau\frac{\xi'+\eta'+\zeta'}{\lambda}},$$

$$n_1\Delta w = -n_1 w_{x,y,z;\,x',y',z'}\left(e^{-\frac{\tau}{\lambda}\frac{dl}{l}(\xi'+\eta'+\zeta')}-1\right).$$

Ersetzen wir, nachdem die Coordinaten geschwunden sind, die Indices durch die ξ, η, ζ, ξ', η', ζ', so wird

31) $$n_1\Delta w = -n_1 e^{-\frac{\tau}{\lambda}(\xi+\eta+\zeta)-\frac{\tau}{\lambda}(\xi'+\eta'+\zeta')}\,\frac{\tau}{\lambda}(\xi+\eta+\zeta)\frac{dl}{l}$$

und diese Grösse giebt auch die Anzahl Zusammenstösse einer Molekel, welche die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hat, mit anderen Molekeln, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ liegen, am Ende der Zeit τ. Weiter weiss ich die Rechnung nicht zu führen. Für den folgenden Zweck ist dieses auch nicht nöthig, ich werde später die mittlere Weglänge durch ganz andere Betrachtungen, aus dem Carnot'schen Satze, ableiten. Einstweilen soll noch die Grösse λ ermittelt werden.

Es war die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Molekel den Weg l zurücklegt

$$w_l = a^l = e^{-\frac{l}{\lambda}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass dieser Weg zwischen l und $l + dl$ liegt, ist hiernach in oft wiederholter Schlussweise

$$w_{l,l+dl} = e^{-\frac{l}{\lambda}}\frac{dl}{\lambda}.$$

Somit ergiebt sich für den mittleren Weg $\bar{l}$ der Molekel

$$\bar{l} = \int_0^\infty l e^{-\frac{l}{\lambda}}\frac{dl}{\lambda} = \lambda\int_0^\infty x e^{-x}\,dx = \lambda,$$

das heisst λ ist die mittlere Weglänge $\bar{l}$, und es wird

32_1) $$w_l = e^{-\frac{l}{\bar{l}}}.$$

Ersetzen wir $\bar{l}$ durch seinen aus 2_2) folgenden Werth, so resultirt mit hinreichender Annäherung

32_2) $$w_l = e^{-\frac{v l}{\psi}}.$$

Beide Gleichungen unter 32) werden wir oft anzuwenden Gelegenheit haben, sie rühren von Clausius her. Die Grössen $\bar{l}$, v, ψ sind

verschieden, je nachdem wir es mit bestimmten Molekeln von bestimmter Geschwindigkeit oder mit Molekeln, wie sie im Durchschnitt im Gase enthalten sind, zu thun haben, also mit solchen, die auch durchschnittliche Geschwindigkeit besitzen.

Zum Schluss dieser Betrachtungen will ich noch den Beweis für die auf S. 61 angegebenen Formeln unter 13) erbringen.

Es handelt sich dabei um Berechnung des mittleren Stossvirials für alle innerhalb eines Volumens v enthaltenen Molekeln. Für ein Molekelpaar hatten wir für das Stossvirial gefunden

$$V'_{im} = - m U' \left[\alpha + 0{,}4576 \left(\frac{m U'^2 \mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}}\right],$$

woselbst die allein zu berücksichtigende Variabele U' die relative Geschwindigkeit in Richtung der Stossnormale bedeutete. Hiervon haben wir einen Mittelwerth für alle Molekeln zu bilden. Sei N die Anzahl aller Molekeln; die derjenigen, welche Geschwindigkeiten zwischen ψ' und $\psi' + d\psi'$ haben, ist dann $Nf(\psi')d\psi'$, davon bewegen sich $Nf(\psi')d\psi' \sin\chi\, d\chi$ Molekeln nach Richtungen, welche mit der Richtung relativ zur Bewegungsrichtung der ersten Molekel Winkel zwischen χ und $\chi + d\chi$ einschliessen. Ist ψ_r die relative Geschwindigkeit der hervorgehobenen Molekel gegen diese Molekel, so haben wir zunächst $U' = \psi_r \cos\chi$ und die Zahl der Stösse der Molekel mit diesen Molekeln in der Zeiteinheit können wir gemäss den früheren Auseinandersetzungen annehmen zu

$$Nf(\psi')\, d\psi' \sin\chi\, d\chi\, \psi_r \cos\chi\, \frac{\pi\sigma^2}{v}.$$

Gehört die Molekel einer Schaar anderer Molekeln an, deren Geschwindigkeit zwischen ψ und $\psi + d\psi$ liegt, so dass ihre Zahl $Nf(\psi)d\psi$ beträgt, und deren Bewegungsrichtung mit der der ersten Schaar Winkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ einschliesst, so beträgt weiter die Zahl aller Zusammenstösse zwischen den Molekeln dieser Gruppe und denen der ersteren

$$N^2 f(\psi')\, d\psi' \sin\chi\, d\chi\, \psi_r \cos\chi\, \frac{\pi\sigma^2}{v} f(\psi)\, d\psi \sin\varphi\, d\varphi.$$

Hiernach wird das Virial

$$\overline{V}_1' = - m\alpha \frac{\pi\sigma^2}{2v} N^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\chi \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\psi \int_0^{\infty} d\psi' f(\psi) f(\psi')\, \psi_r^2 \cos^2\chi \sin\chi \sin\varphi'$$

$$- \frac{m}{2}\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}} 0{,}4576\, \frac{\pi\sigma^2}{v} N^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\chi \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\psi \int_0^{\infty} d\psi' f(\psi)$$

$$f(\psi')\, \psi_r^{\frac{14}{5}} \cos\chi^{\frac{14}{5}} \sin\chi\, \sin\varphi.$$

[illegible]

$$[illegible]$$

[illegible]

$$[illegible]$$

[illegible]

$$[illegible]$$

[illegible]

$$\overline{F_x} = -\frac{2}{3}\,\frac{[illegible]\,\sigma^2 N^2}{r}\,\overline{v^2}.$$

σ [illegible] Wirkungssphäre der Molekeln. Stossen diese [illegible] so geht σ über in 2α und es wird

$$\overline{F_x} = -\frac{[illegible]}{3}\,\frac{\pi m \alpha^2}{r}\,N^2\,\overline{v^2}.$$

$\overline{v^2}$ ist [illegible] Grösse, die früher mit $\overline{u^2}$ bezeichnet wurde (S. 61). Im zweiten Theile lassen sich zunächst nach Einführung des Werthes für [illegible] die Integrationen nach φ und χ ausführen und man erhält

$$F_x = -\frac{5}{19}\,\frac{5}{12}\,0{,}4576\,\frac{m}{2}\left(\frac{m\nu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{[illegible]}\frac{\pi\sigma^2}{r}\,N^2\int_0^\infty dv\int_0^\infty dv'$$

$$f(v)\,f(v')\,\frac{(v+v')^{\frac{24}{5}}-(v-v')^{\frac{24}{5}}}{2vv'}.$$

Wir können die Integrale — und das ist es allein, was wir erstreben — in zwei Factoren zerlegen, von denen einer eine Zahl ist, der andere von dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate abhängt. Setzt man nämlich für $f(v)$, $f(v')$ ihre Werthe nach dem **Maxwell**'schen Gesetz ein, so erhält man für die Integrale

$$\left(\frac{[illegible]}{\sqrt{\pi}}\right)^{[illegible]}\int_0^\infty dv\int_0^\infty dv'\,\frac{vv'}{2}\,e^{-[illegible]}\left[(v+v')^{\frac{24}{5}}-(\psi-\psi')^{\frac{24}{5}}\right]$$

oder

$$\left(\frac{[illegible]}{\sqrt{\pi}}\right)^{[illegible]}\,\frac{1}{[illegible]}\int_0^\infty dv\int_0^\infty dv'\,\frac{vv'}{2}\,e^{-[illegible]}\left[(v+\psi')^{\frac{24}{5}}-(\psi-\psi')^{\frac{24}{5}}\right].$$

[1] Wied. Ann., Bd. 12, S. 127.

Die Integrale geben nunmehr lediglich eine Zahl. Der von ε abhängige Theil ist $\frac{1}{\varepsilon^{\frac{14}{5}}}$ oder (zufolge des Werthes ε) $\left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{7}{5}}$. Setzen wir hiernach die eine Zahl

$$\frac{1}{8}\,\frac{5}{19}\,\frac{5}{4}\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{7}{5}} 0{,}4576\,\frac{1}{(\sqrt{\pi})^6}\int_0^\infty d\psi\int_0^\infty d\psi'\,\psi\psi'\,e^{-(\psi^2+\psi'^2)}$$

$$[(\psi+\psi')^{\frac{24}{5}}-(\psi-\psi')^{\frac{24}{5}}]=z,$$

so wird

$$\overline{V'_{i_2}}=-z\,\frac{2}{3}\,m\,\frac{\pi\sigma^2}{v}\,N^2\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}}(\overline{\psi^2})^{\frac{7}{5}}.$$

Das ganze Virial ergiebt sich somit zu

$$\overline{V'_i}=-\frac{2}{3}\,\frac{m\alpha\pi\sigma^2}{v}\,N^2\left[\overline{\psi^2}+z\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}}\frac{1}{\alpha}(\overline{\psi^2})^{\frac{7}{5}}\right],$$

was der Gleichung 13 b) auf S. 61 entspricht, woselbst nur $2\alpha=\sigma$ angenommen ist. Den genauen Werth der Zahl z habe ich nicht ermitteln können, es kommt auch auf diesen genauen Werth gar nicht an, da der aller anderen Grössen gleichfalls unbekannt ist und von Körper zu Körper variirt. Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass diese Form für das Virial nicht an die Gültigkeit des Maxwell'schen Gesetzes gebunden ist, man kann sie mit Leichtigkeit allgemein ableiten.

Sechstes Capitel.

Thermisches Verhalten der idealen Gase.

28. Zustandsflächen und Zustandslinien, Ausdehnung und Spannung.

Die Zustandsgleichung der idealen Gase

1) $$p v = R \vartheta$$

gestattet sehr einfache geometrische Darstellungen. Da ausser ihr selbst jede aus ihr abgeleitete gleiche Bedeutung hat, kann auch die durch Bildung der Logarithmen entstehende als solche angesehen werden, wir hätten dann

2) $$\log p + \log v - \log \vartheta = \log R.$$

Die dadurch charakterisirte Fläche ist eine Ebene, deren Coordinaten $\log p$, $\log v$, $\log \vartheta$ sind. Nennen wir diese Coordinaten x, y, z und setzen $\log R$ [illegible], so wird

$$x + y - z = [illegible]$$

Der Ursprung des Coordinatensystems kann beliebig im Raume fixirt werden, das bedeutet nur eine beliebige Festsetzung für das Maass der Grösser, z. B. kann der Ursprung auch in der Ebene selbst liegen, wenn man festsetzt, dass für ein bestimmtes $p v$ des $\vartheta = 1$, [illegible] sein soll, also ϑ unmittelbar durch das Product $p v$ misst. Allgemein schneidet die Ebene die drei Axen in den Abständen c_0, c_0, [illegible] von dem Coordinatenursprung. Denkt man sich die $\log p$. [illegible] Ebene horizontal, die [illegible] ϑ-Axe vertical nach oben gerichtet, so [illegible] die Zustandsebene die Coordinatenaxen unter dem Horizont.

Wenn [illegible] ϑ constant [illegible] so wird

[illegible]

[illegible] isothermischen [illegible] $\log v$-Ebene [illegible] Schnittlinien der ur-

sprünglichen Zustandsebene mit Parallelebenen zur $log p$, $log v$-Ebene. Ebenso sind die logarithmischen isopiestischen bezw. isometrischen Curven solche parallele Schnittlinien der Zustandsebene mit Parallelebenen zur $log v$, $log \vartheta$ — bezw. zur $log p$, $log \vartheta$-Ebene.

In der ursprünglichen Form $pv = R\vartheta$ ist die Zustandsfläche eine Fläche zweiten Grades. Da alle Grössen (abgesehen von gewissen besonderen, mit negativen Drucken verbundenen Zuständen) ihrer Natur nach positiv sind, liegt die Zustandsfläche, soweit sie physikalisch in Frage kommt, in einem Octanten, der die drei positiven Axen enthält. Ferner ist für $p = 0$, $v = 0$ auch $\vartheta = 0$, die Fläche geht also durch den Coordinatenursprung. Indessen hat dies physikalisch keine Realität, da v niemals Null ist.

Ebenen, welche zur pv-Ebene parallel sind, für welche also $\vartheta = const$ ist, werden in Curven

4) $$pv = const$$

geschnitten. Demnach sind die isothermischen Curven gleichseitige Hyperbeln. Die erste Isotherme $\vartheta = 0$ giebt die beiden Axen p, v selbst, die folgenden Isothermen haben dazu parallele Axen zu Asymptoten. Ihre Brennpunkte rücken von Ebene zu Ebene (also von Isotherme zu Isotherme) der Temperatur proportional von der Temperaturaxe fort.

Die isometrischen und isopiestischen Curven sind gerade Linien, in welchen die Zustandsfläche Parallelebenen zur p, ϑ- bezw. v, ϑ-Ebene schneidet. Die ersten Curven sind unbestimmt, da für $\vartheta = 0$ und $v = 0$, p unbestimmt bleibt. Die anderen Geraden schliessen mit Axen, die zur ϑ-Axe parallel sind, Winkel ein, deren Tangente gleich ist

$$log\,\varphi = \frac{v}{R} \text{ bezw. } \frac{p}{R}.$$

Diese Winkel wechseln also in den isometrischen wie in den isopiestischen Ebenen von Ebene zu Ebene. Ist z. B. die ϑ-Axe senkrecht genommen, so nähern sich diese Linien mehr und mehr der senkrechten.

Ebenen, parallel zur ϑ-Axe, welche die p- und v-Axen in gleichen Abständen von der ϑ-Axe treffen, schneiden die Zustandsfläche in Parabeln, die Zustandsfläche ist also mathematisch ein gleichseitig-hyperbolisch-parabolischer Kegel.

Wir bilden jetzt die verschiedenen Differentialquotienten. Es ist

5) $$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{p^2};$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{v^2};$$
$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R}, \quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R};$$

oder, indem wir die Constante R eliminiren, durch $R = \frac{pv}{\vartheta}$:

$$6)\quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p &= \frac{v}{\vartheta}, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = -\frac{v}{p}; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v &= \frac{p}{\vartheta}, \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{p}{v}; \\ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v &= \frac{\vartheta}{p}, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p = \frac{\vartheta}{v}. \end{aligned}$$

Hiernach ist für alle Gase der wahre Ausdehnungscoëfficient bei constantem Drucke constant, ebenso der wahre Spannungscoëfficient bei constantem Volumen. Ferner haben gleiche Volumina verschiedener Gase gleiche Ausdehnungscoëfficienten, ebenso gleiche Spannungscoëfficienten für gleichen Druck. Oder:

Bei allen Gasen ist der Zuwachs des Volumens für Volumeneinheit bei constantem Drucke bezw. der Zuwachs des Druckes für Druckeinheit bei constantem Volumen gleich dem Zuwachse der Temperatur für Temperatureinheit.

Das entspricht dem Seite 122 bereits Angegebenen.

Ebenso mit Bezug auf die Compressionscoëfficienten:

Bei allen Gasen ist die Abnahme des Volumens für Volumeneinheit bei constanter Temperatur gleich der Zunahme des Druckes für Druckeinheit.

Der absolute Compressionscoëfficient ist durch die Tangente des spitzen Winkels der Berührenden an die isothermische Curve im betreffenden Punkte bestimmt.

Ersetzt man in den Gleichungen unter 5) das R durch seinen Werth $\frac{\overline{R}}{m}$ (Gleichung 15) auf Seite 126), woselbst $\overline{R}$ für alle Gase denselben Werth hat und m das Molekulargewicht bedeutet, so hat man unter v das specifische Volumen zu verstehen und es wird beispielsweise

$$7)\quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\overline{R}}{m p},$$

$$8)\quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{\overline{R}}{m v}.$$

Hieraus erhellt: Der wahre Ausdehnungscoëfficient bei constantem Drucke, bezogen auf specifische Volumina, steht bei verschiedenen Gasen unter gleichem Drucke im umgekehrten Verhältnisse der Molekulargewichte, oder wie man auch sagen kann, im Verhältnisse der Anzahl Molekulargewichte (Molekel) in der Masseneinheit. Je mehr Molekeln die Masseneinheit enthält, desto stärker dehnt sich das Volumen

dieser Masseneinheit unter sonst gleichen Verhältnissen aus. Da nach dem Avogadro'schen Gesetze gleiche Volumina unter gleichen Verhältnissen gleich viele Molekeln enthalten, welches Gas die Volumina auch füllt, so kann man allgemein sagen:

Die Ausdehnung eines Gases mit der Wärme unter constantem Drucke steigt bei allen Gasen in gleicher Weise proportional der Zahl Molekeln, welche das Gas enthält.

Genau so gilt:

Die Spannung eines Gases unter constantem Volumen steigt mit wachsender Temperatur bei allen Gasen in gleicher Weise proportional der Zahl Molekeln, welche das Gas enthält.

Namentlich den letzten Satz ergiebt die kinetische Gastheorie unmittelbar, denn zufolge Gleichung 1) in Abschnitt 23 sollte der Gasdruck bis auf einen Zahlenfactor gleich der Molekelnzahl, multiplicirt mit der mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung, sein, welch letztere oben die Temperatur misst.

29. Specifische Wärmen, Energie, Entropie und Potentiale der Gase.

Gehen wir zu den specifischen und anderen Wärmen über, so haben wir zufolge 58) und 35) in Abschnitt 16

$$Jc_\vartheta = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad \gamma_\vartheta = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p},$$

also

9) $$c_\vartheta = \frac{p}{J} = \frac{R\vartheta}{Jv},$$

10) $$\gamma_\vartheta = -\frac{v}{J} = -\frac{R\vartheta}{Jp}.$$

In mechanischen Einheiten gemessen ist die latente Wärme der Ausdehnung (die Wärme, welche erforderlich ist, um eine Masseneinheit bei constanter Temperatur um eine Volumeneinheit auszudehnen) gleich dem Drucke, unter dem die Ausdehnung vor sich geht und die latente Wärme der Spannung (die Wärme, welche erforderlich ist, um die Spannung einer Masseneinheit um eine Spannungseinheit bei constanter Temperatur zu vermehren) gleich dem negativen des Volumens, welches die Masseneinheit hat. Das negative Zeichen von γ_ϑ besagt, dass bei Gasen die Spannungsvermehrung mit einer Erwärmung verbunden ist, also dem Gase, wenn seine Temperatur constant sein soll, Wärme entzogen werden muss.

Wir haben ferner nach 61) in Abschnitt 16)

$$J(c_p - c_v) = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

also in unserem Falle

11) $$c_p - c_v = \frac{p v}{J \vartheta} = \frac{R}{J} = \frac{\bar{R}}{J m}.$$

Die Differenz der beiden specifischen Wärmen bezogen auf Masseneinheit (bei constantem Drucke und bei constantem Volumen) ist für jedes Gas eine Constante, für verschiedene Gase umgekehrt proportional deren Molekulargewicht, also umgekehrt proportional der Dichte (s. Gl. 13, Abschn. 21), und multiplicirt mit dem Molekulargewicht für alle Gase gleich.

Letzteres bedeutet, dass überhaupt die Differenz der specifischen Wärmen, bezogen auf die Massen der Molekeln, für alle Molekeln gleich ist.

Und diesen Satz kann man ausdehnen und sagen:

Die specifischen Wärmen, bezogen auf die Massen der Molekel (also bezogen auf gleiche Massen und multiplicirt mit dem Molekulargewicht), sind für alle Gase fast gleich.

Die Masseneinheit ist $1 = v d$, woselbst d die Dichte bedeutet, daher giebt $\frac{(c_p - c_v) v d}{v}$ die Differenz der specifischen Wärmen, bezogen auf Volumeneinheit, was wir mit $C_p - C_v$ bezeichnen, und da $v m = \frac{m}{d}$ für alle Gase gleichen Werth hat, so wird

12) $$C_p - C_v = Const.$$

Auf gleiche Volumina bezogen ist die Differenz der specifischen Wärmen für alle Gase gleich.

Und in der obigen Ausdehnung:

Auf gleiche Volumina bezogen sind die specifischen Wärmen für alle Gase fast gleich.

Der Satz besagt nach dem Avogadro'schen Gesetze das Nämliche wie der voraufgehende.

Die Anwendung dieser Gleichungen folgt bald.

Wir haben weiter nach Gleichung 55) und 56) in Abschnitt 16

$$J\left(\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad J\left(\frac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = -\frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

somit zufolge der nun bekannten Werthe für c_ϑ und γ_ϑ

13) $$\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0,$$

14) $$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0.$$

Also ist c_v unabhängig von v, c_p unabhängig von p, es kann also höchstens sein $c_v = f(p, \vartheta)$, $c_p = f'(v, \vartheta)$. Da aber $c_p - c_v$ weder von p, noch von v, noch von ϑ abhängt, so könnte nur noch sein $c_v = a + f(\vartheta)$, $c_p = b + f(\vartheta)$, die specifischen Wärmen c_p, c_v müssen in gleicher Weise von der Temperatur abhängen und können nur von dieser abhängen, wenn sie nicht überhaupt constant sind.

Zufolge 33) und 34) in Abschnitt 16 ist endlich

$$\gamma_p = c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v}, \quad \gamma_v = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

also

15) $$\gamma_p = c_p \frac{\vartheta}{v} = \frac{p}{R} c_p,$$

16) $$\gamma_v = c_v \frac{\vartheta}{p} = \frac{v}{R} c_v.$$

Dem Obigen zufolge also sind die Dehnungswärmen bei constantem Drucke und die Spannungswärme bei constantem Volumen proportional dem Drucke bezw. dem Volumen und im Uebrigen von der Temperatur in ganz gleicher Weise abhängig. Ihr Product ist nur von der Temperatur abhängig.

Denn man hat

17) $$\gamma_p \gamma_v = c_p c_v \frac{pv}{R^2} = c_p c_v \frac{\vartheta}{R}.$$

Ferner ist

18) $$\frac{\gamma_p}{p} - \frac{\gamma_v}{v} = \frac{c_p - c_v}{R} = \frac{1}{J}.$$

Die Dehnungswärme bei constantem Drucke, bezogen auf Druckeinheit, weniger der Spannungswärme bei constantem Volumen, bezogen auf Volumeneinheit, ist für alle Gase gleich, und zwar mechanisch gemessen gleich 1 und calorimetrisch gleich dem Reciproken des mechanischen Wärmeäquivalentes (d. h. gleich dem thermischen Arbeitsäquivalente). Anscheinend bietet dieser Satz die einfachste Methode, das mechanische Wärmeäquivalent (bezw. das thermische Arbeitsäquivalent) zu ermitteln; benutzt ist er hierzu noch nicht.

Die vier Grössen c_p, c_v, γ_p, γ_v sind bis auf eine Function von ϑ der Form nach ermittelt. Es bedarf noch einer Angabe, um auch diese Function zu bestimmen. Diese kann aber nur aus der Erfahrung entnommen werden.

Wir untersuchen nunmehr die Entropie und die Energie. Aus dem Gleichungssysteme D_1) in Abschnitt 16 ersehen wir, dass die Entropie, als Function von ϑ und v dargestellt, bestimmt ist durch

$$d S_{\vartheta, v} = c_v \frac{d \vartheta}{\vartheta} + \frac{c_\vartheta}{\vartheta} d v,$$

also weil c_v nur von ϑ abhängt und $c_\vartheta = \frac{p}{J} = \frac{R \vartheta}{v J}$ ist:

$$d S_{\vartheta, v} = d[\psi(\vartheta)] + \frac{R}{J} d log(v).$$

Das Differential der Entropie als Function von Temperatur und Volumen besteht also aus dem Differential einer Function der Temperatur und dem Differential einer Function des Volumens. Hiernach ist

$$S_{\vartheta, v} = S_0 + \psi(\vartheta) + \frac{R}{J} log v + \Phi'(v, \vartheta)$$

und die Function Φ' muss die Eigenschaft haben

$$d \vartheta \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \vartheta}\right)_v = - \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial v}\right)_\vartheta d v.$$

Da dv und $d\vartheta$ ganz unabhängige Grössen sind, kann Φ' nur Null oder constant sein, also bliebe

19) $$S_{v, \vartheta} = S_0 + \psi(\vartheta) + \frac{R}{J} log v.$$

Aehnlich würden wir haben

$$d S_{\vartheta, p} = c_p \frac{d \vartheta}{\vartheta} - \frac{v}{J \vartheta} d p = d[\psi'(\vartheta)] - \frac{R}{J} d(log p),$$

somit

20) $$S_{\vartheta, p} = S_0' + \psi'(\vartheta) - \frac{R}{J} log p.$$

Da $p = \frac{R \vartheta}{v}$ ist, ergiebt die letzte Gleichung auch

$$S_{\vartheta, v} = \left(S_0' - \frac{R}{J} log R\right) + \left(\psi'(\vartheta) - \frac{R}{J} log \vartheta\right) + \frac{R}{J} log v.$$

Also ist wegen Gleichung 19)

$$S_0' = S - \frac{R}{J} log R,$$

21)

$$\psi'(\vartheta) = \psi(\vartheta) - \frac{R}{J} log \vartheta.$$

Uebrigens ergiebt sich weiter, dass S als Function von p und v nicht von p explicite abhängt, sondern nur vom Product $p v$, es ist

22) $$S_{p, v} = S_0'' + \psi'\left(\frac{p v}{R}\right) + \frac{R}{J} log v.$$

Wir brauchen also nur eine Darstellungsweise von S zu kennen, etwa die als Function von v und ϑ, und die ist charakteristisch genug. Sie ist bekannt, sobald c_v oder c_p als Function von ϑ gegeben sind.

Wir kommen zur Energie. Das Gleichungssystem 44) in Abschnitt 16 ergiebt zunächst für die Energie als Function von v und ϑ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = J c_v = \chi(\vartheta); \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = J c_\vartheta - p = 0.$$

Hieraus allein ist schon zu folgern, dass die innere Energie nur eine Function der Temperatur sein kann (oder nur vom Producte $\frac{pv}{R}$ abhängen kann), Druck und Volumen kommen in seinem Ausdrucke gar nicht oder nur in der Verbindung zum Product pv vereinigt vor. Also

23) $$U = \chi(\vartheta) = \chi\left(\frac{pv}{R}\right).$$

Die thermodynamischen Potentiale F und Φ gestatten keine so einfache Darstellung. Zunächst [s. Gleichung S) in Abschnitt 17] ist

24) $$\Phi = F + pv = F + R\vartheta.$$

Sodann haben wir als Function von v und ϑ (s. Gleichung 74), Abschnitt 17)

25) $$F_{v,\vartheta} = U - JS\vartheta = \chi(\vartheta) - J\vartheta\left(S_0 + \psi(\vartheta) + \frac{R}{J}\log v\right).$$

Im Wesentlichen bestehen also die thermodynamischen Potentiale aus Functionen der Temperatur und der Temperatur multiplicirt mit dem Logarithmus des Volumens (bezw. des Druckes).

30. Innere Energie, specifische Wärmen und Entropie idealer Gase.

In Abschnitt 15 ist nachgewiesen, dass, so weit der Clausius'sche Satz vom Virial der Kräfte gültig ist — und dieses dürfte für eine ausserordentliche Zahl von Verhältnissen der Fall sein, da, wie schon dort bemerkt, dieser Satz eher einen zu umfassenden als einen zu engen Bereich hat — und wofern von allen Stosswirkungen abgesehen wird, die ganze potentielle innere und äussere Energie proportional der mittleren lebendigen Kraft aller molekularen Bewegungen zu setzen ist.

Nun besteht diese potentielle Energie $\overline{U}$ aus der potentiellen äusseren Energie, sodann aus der potentiellen Energie der Wirkung von Molekel zu Molekel und aus derjenigen der Wirkung von Atom zu Atom; ist die potentielle äussere Energie $\overline{U}_e$, die potentielle innere der Molekeln $\overline{U}_m$, die der Atome in den Molekeln $\overline{U}_a$, so haben wir hiernach

26) $$\overline{U} = \overline{U}_m + \overline{U}_a + \overline{U}_e.$$

Gleicherweise können wir, indem von äusserer Bewegung abgesehen wird, die ganze lebendige Kraft $\overline{T}$ der Bewegung der Molekeln und der Atome darstellen durch

27) $$\overline{T} = \overline{T}_m + \overline{T}_a.$$

Die gesammte innere Energie U ist aber gleich der inneren potentiellen und der kinetischen, demnach wird nach Gleichung VI in Abschnitt 15

28) $$\overline{U}_e + \overline{U}_m + \overline{U}_a + \overline{T}_m + \overline{T}_a + U_i^{(0)} - \overline{U}_e = \frac{5}{3}\overline{T} + U_i^{(0)} - \overline{U}_e$$
$$= \frac{5}{3}(\overline{T}_m + \overline{T}_a) + U_i^{(0)} - \overline{U}_e.$$

Setzt man noch, wie in Abschnitt 15 geschehen ist, die Temperatur, thermokinetisch definirt, $\overline{T}$ proportional, so wird hiernach

29) $$U = \frac{5}{3}R^*\vartheta - \overline{U}_e + U_i^{(0)}.$$

Nun ist, wie gleichfalls in Abschnitt 15, Gleichung 24) sich dargethan findet

30) $$\overline{U}_e = pv,$$

somit

31) $$U = \frac{5}{3}R^*\vartheta - pv + U_i^{(0)}.$$

Gilt aber die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung, so haben wir $pv = R\vartheta$, also

32) $$U = \left(\frac{5}{3}R^* - R\right)\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Ferner ist allein die innere potentielle Energie, die wir U_p nennen wollen, $U_p = U - R^*\vartheta$, somit

33) $$U_p = \left(\frac{2}{3}R^* - R\right)\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Die ganze innere Energie der Gase, ebenso der potentielle Theil dieser ganzen inneren Energie, wie der kinetische Theil sind je proportional der absoluten Temperatur. Die beiden ersteren Energieen sind dadurch bis auf einen Anfangswerth bestimmt.

Setzen wir

34) $$\frac{5}{3}R^* - R = C,$$

35) $$\frac{2}{3}R^* - R = C'.$$

so haben wir

36) $$U = C\vartheta + U_i^{(0)}, \quad U_p = C'\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Demnach

37) $$c_v = \frac{1}{J}\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = \frac{C}{J},$$

38) $$U = Jc_v\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Also:

Die innere Energie eines idealen Gases ist bis auf einen Anfangswerth gleich dem mechanischen Aequivalente der specifischen Wärme bei constantem Volumen, multiplicirt mit der absoluten Temperatur. Die innere Energie eines idealen Gases steht zu der potentiellen inneren Energie und ebenso zu der kinetischen inneren Energie in einem constanten Verhältnisse (Satz von Clausius).

Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist gleich dem thermischen Aequivalent der inneren Energie, dividirt durch die absolute Temperatur.

Da C constant sein sollte, ist auch c_v constant, demnach ist auch, weil $c_p - c_v$ constant sein muss, c_p constant:

Die specifischen Wärmen idealer Gase bei constantem Volumen und constantem Drucke sind Constanten, unabhängig von Druck, Gasdichte oder Temperatur.

Wie weit diese Sätze richtig sind, werden wir später sehen. Wir haben aber nunmehr

39) $$c_v = \frac{C}{J},$$

40) $$c_p = \frac{C + R}{J},$$

41) $$\gamma_v = \frac{C'}{J}\frac{v}{R},$$

42) $$\gamma_p = \frac{C + R}{J}\frac{p}{R}.$$

Sodann, wie eine sehr leichte Rechnung ergiebt:

43) $$S_{\vartheta, v} = S_0 + \frac{1}{J}\log(\vartheta^C v^R),$$
$$S_{\vartheta, p} = S_0' + \frac{1}{J}\log(\vartheta^{C+R} p^{-R}),$$
$$S_{v, p} = S_0'' + \frac{1}{J}\log(v^{C+R} p^C);$$

$$
44)\quad \begin{aligned}
F_{\vartheta,v} &= J\vartheta[c_v - JS_0 - \log(\vartheta^C v^R)],\\
F_{\vartheta,p} &= J\vartheta[c_v - JS_0' - \log(\vartheta^{C+R}p^{-R})],\\
F_{v,p} &= J\vartheta[c_v - JS_0'' - \log(v^{C+R}p^C)];
\end{aligned}
$$

$$
45)\quad \begin{aligned}
\Phi_{\vartheta,v} &= J\vartheta[c_p - JS_0 - \log(\vartheta^C v^R)],\\
\Phi_{\vartheta,p} &= J\vartheta[c_p - JS_0' - \log(\vartheta^{C+R}p^{-R})],\\
\Phi_{v,p} &= J\vartheta[c_p - JS_0'' - \log(v^{C+R}p^C)].
\end{aligned}
$$

Es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, wie conform die Ausdrücke für die beiden thermodynamischen Potentiale gebaut sind, sie unterscheiden sich lediglich dadurch, dass die darin vertretenen specifischen Wärmen verschieden sind. Zugleich rechtfertigen sich die unterscheidenden Namen, die S. 92 diesen Potentialen gegeben sind, F als thermodynamisches Potential für constantes Volumen, Φ als solches für constanten Druck; in der That ist in F enthalten das c_v, in Φ das c_p.

S_0, S_0', S_0'' bedeuten die Entropieen für irgend einen Zustand des Gases, und es ist

$$
46)\quad \begin{aligned}
S_0' &= S_0 + \frac{R}{J}\log R,\\
S_0'' &= S_0 - \frac{C}{J}\log R.
\end{aligned}
$$

Damit sind alle Grössen ihrer Form nach bestimmt. In einem Falle jedoch kann man die Gleichungen noch weiter entwickeln, weil er für die Verhältnisse gewisser Grössen zu bestimmten Zahlenwerthen führt.

Zufolge 34) ist

$$
47)\quad \frac{5}{3}R^* = C + R,
$$

also

$$
48)\quad c_p = \frac{5}{3}\frac{R^*}{J}
$$

und

$$
49)\quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}\frac{R^*}{C}.
$$

Nun war ferner nach Gleichung 1) in Abschnitt **23** das

$$
pv = \frac{2}{3}\left(\frac{N\mu}{2}\frac{\psi^2}{}\right),
$$

woselbst ψ^2 das mittlere Quadrat nur der fortschreitenden Bewegung der Molekeln bedeutete. Hieraus folgt:

Für solche Gase, deren ganze innere kinetische Energie nur in der kinetischen Energie der fortschreitenden Be-

wegung beruht und innerhalb deren Molekeln keine Bewegungen stattfinden, die also keine Atombewegungen haben, ist

50) $$R = \frac{2}{3} R^*.$$

Offenbar wird die Voraussetzung erfüllt sein, wenn die Atome, die die Molekel zusammensetzen, zu einem starren, in sich unveränderlichen System verbunden sind. Körper, deren Molekeln in dieser Weise gebaut sind, haben wir einatomige Körper genannt.

In einatomigen Gasen ist also

$$R = \frac{2}{3} R^*.$$

Für solche Gase haben wir hiernach gemäss 34)

51) $$C = R^*,$$

also

52) $$c_v = \frac{R^*}{J}$$

und

53) $$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67.$$

Die specifischen Wärmen einatomiger Gase stehen im Verhältniss von 5 zu 3.

Ferner ist gemäss 34) und 35)

$$C' = 0,$$

also auch

54) $$U_p = 0$$

und

55) $$U = R^* \vartheta + U_i^{(0)}.$$

Einatomige ideale Gase haben keine innere potentielle Energie.

Der Satz muss wohl verstanden werden; er besagt nur, dass, wenn die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung die Zustandsgleichung der Gase bilden soll, wir aus der kinetischen Gastheorie gezwungen sind, einatomigen Gasen innere potentielle Energie abzusprechen.

Für Gase, welche aus Molekeln bestehen, innerhalb deren Atome oder Atomcomplexe sich bewegen können, für mehratomige Gase, gelten so einfache Beziehungen nicht mehr, denn für diese kommt zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung noch die der Bewegung der Atome in den Molekeln. Es ist also nicht mehr

$$\frac{N\mu}{2} \overline{\psi^2} = R^* \vartheta,$$

also auch nicht

$$R = \frac{2}{3} R^*.$$

Da jedoch c_v höchstens gleich c_p werden kann, denn die von der Zahl der Atome in der Molekel der Gase unabhängige Gleichung 11) in Abschnitt 29 giebt, weil $\frac{R}{J}$ positiv ist, für $c_p - c_v$ positive Werthe, so folgt, dass zwar das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ nicht mehr $\frac{5}{3}$ sein wird, aber jedenfalls zwischen 1 und $\frac{5}{3}$ liegen muss.

Wir haben also

56)
$$1 \leqq \frac{c_p}{c_v} \leqq \frac{5}{3}.$$

In allen idealen Gasen liegt das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen zwischen 1 und $\frac{5}{3}$.

Vermuthen kann man, dass dieses Verhältniss mit wachsender Zahl der Atome stetig abnimmt.

Nun setzen wir $U = U_a + U_m$, indem wir unter U_a die ganze innere Energie der Atome allein (wenn die Molekeln ruhen), unter U_m die ganze innere Energie der Molekeln allein (wenn die Atome ruhen) verstehen. Ferner nehmen wir an, dass auch bei mehratomigen Gasen zwischen den Molekeln keine potentielle Energie vorhanden ist, was ja mit zum Begriffe der idealen Gase gehören sollte. Dann ist

$$U_m = \frac{3}{2} p v = \frac{3}{2} R \vartheta,$$

also

57)
$$\frac{U_m}{U} = \frac{3}{2} \frac{R}{J c_v} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v},$$

58)
$$\frac{U_a}{U} = 1 - \frac{U_m}{U} = \frac{5 c_v - 3 c_p}{2 c_v}.$$

Diese Gleichungen lehren das Verhältniss der Molekularenergie bezw. der Atomenergie zur Gesammtenergie berechnen.

Es ist aber nochmals hervorzuheben, dass alle diese Gleichungen nur gelten, wenn das Virial der inneren Stosskräfte vernachlässigt werden darf, was selbst bei idealen Gasen hypothetisch ist.

31. Gasgemische.

Befinden sich in einem Raume V die i-Gase 1, 2 . . ., i, denen die Dichten μ_1, μ_2 . . ., μ_i, die Molekulargewichte m_1, m_2 . . ., m_i, die specifischen Volumina v_1, v_2 . . ., v_i, die Atomzahlen für die Volumeneinheit n_1, n_2 . . ., n_i und die Partialdrucke p_1, p_2 . . ., p_i zugehören, so ist, wenn alle Gase gleiche Temperatur haben:

$$1_1)\quad p_1 v_1 = R_1 \vartheta, \qquad p_2 v_2 = R_2 \vartheta, \qquad \ldots, p_i v_i = R_i \vartheta$$

oder

$$1_2)\quad p_1 = \mu_1 R_1 \vartheta, \qquad p_2 = \mu_2 R_2 \vartheta, \qquad \ldots, p_i = \mu_i R_i \vartheta$$

oder

$$1_3)\quad p_1 = n_1 m_1 R_1 \vartheta, \qquad p_2 = n_2 m_2 R_2 \vartheta, \ldots, p_i = n_i m_i R_i \vartheta.$$

Da wir ferner haben

$$2)\qquad R_1 = \frac{\overline{R}}{m_1}, \qquad R_2 = \frac{\overline{R}}{m_2}, \cdots, \qquad R_i = \frac{\overline{R}}{m_i},$$

so geht das letzte System von Gleichungen über in

$$1_4)\qquad p_1 = \overline{R} n_1 \vartheta, \quad p_2 = \overline{R} n_2 \vartheta, \ldots, p_i = \overline{R} n_i \vartheta,$$

somit

$$3)\qquad p_1 + p_2 + \cdots + p_i = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i)\, \overline{R} \vartheta.$$

Nun ist $p_1 + p_2 + \cdots + p_i$ der Gesammtdruck p des Gemisches und $n_1 + n_2 + \cdots + n_i$ ist die Gesammtzahl n aller Molekeln in einer Raumeinheit des Gemisches, also haben wir

$$4_1)\qquad p = n \overline{R} \vartheta$$

und sogleich im Anschluss daran für die Partialdrucke

$$1_5)\qquad p_1 = \frac{n_1}{n}, \quad p_2 = \frac{n_2}{n} \cdots, \quad p_i = \frac{n_i}{n}.$$

Die Partialdrucke stehen also im Verhältnisse der einzelnen Molekelzahlen zur gesammten Molekelzahl.

Nennen wir m das durchschnittliche Molekulargewicht der Molekeln des Gemisches, indem wir

$$5_1)\qquad m = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \cdots + n_i m_i}{n}$$

setzen, so ist

$$6)\qquad \begin{aligned} nm &= n_1 m_1 + n_2 m_2 + \cdots + n_i m_i, \\ &= \mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_i = \mu \end{aligned}$$

die Dichte des Gemisches und

$$4_2)\qquad p = \mu \frac{\overline{R}}{m} \vartheta = R \mu \vartheta,$$

somit

$4_3)\qquad p\,v = R\,\vartheta.$

woselbst

$$7_1)\qquad v = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} + \cdots + \frac{1}{v_i}}.$$

Ist die Masse des Gemisches im Raume V gleich M, so h wir ferner

$4_4)\qquad p\,V = M R\,\vartheta.$

$7_2)\qquad M v = V.$

Für die einzelnen Gase haben wir, wenn deren Massen im Volu V gleich $M_1, M_2 \ldots, M_i$ sind:

$1_5)\qquad p_1\,V = M_1 R_1\,\vartheta,\quad p_2\,V = M_2 R_2\,\vartheta \ldots.$

somit auch

$4_5)\qquad p\,V = (M_1 R_1 + M_2 R_2 + \cdots + M_i R_i)\,\vartheta$

und hieraus folgt weiter

$$8)\qquad R = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2 + \cdots + M_i R_i}{M}$$

und ausserdem

$9)\qquad M_1\,v_1 = V,\quad M_2\,v_2 = V, \ldots,\quad M_i\,v_i = V.$

Da wir haben:

$$10)\qquad \frac{M_1}{m_1} : \frac{M_2}{m_2} : \cdots : \frac{M_i}{m_i} = n_1 : n_2 : \cdots : n_i,$$

so wird

$11)\qquad p_1 : p_2 : \ldots : p_i = n_1 : n_2 : \ldots : n_i.$

Die Partialdrucke stehen im Verhältniss der Mole zahlen [s. Gl. 1_5)].

Ferner ist

$$12)\qquad n_1 = \frac{M_1}{V m_1},\quad n_2 = \frac{M_2}{V m_2}, \ldots,\quad n_i = \frac{M_i}{V m_i},$$

also auch zufolge 5_1)

$$5_2)\qquad m = \frac{M}{\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \cdots + \frac{M_i}{m_i}}.$$

Indem man noch $m\,v = \mathfrak{v}$ setzt, wird

$13)\qquad p\,\mathfrak{v} = \overline{R}\,\vartheta.$

Aus der Formel für v ergiebt sich zugleich

14) $$\mathfrak{v} = \frac{1}{\frac{m}{m_1}\frac{1}{\mathfrak{v}_1} + \frac{m}{m_2}\frac{1}{\mathfrak{v}_2} + \cdots + \frac{m}{m_i}\frac{1}{\mathfrak{v}_i}},$$

woselbst die $\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \ldots \mathfrak{v}_i$ die Molekularvolumina der Einzelgase unter ihren Partialdrucken sind.

Also bleiben alle dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze für einzelne Gase entsprechenden Gleichungen auch für Gasgemische bestehen, wenn nur die einzelnen Grössen, Druck, Dichte, specifisches Volumen, Molekulargewicht, Molekularvolumen entsprechend definirt werden.

Auch die specifischen und anderen Wärmen sind für Gasgemische leicht abzuleiten. Wir haben z. B. für die Masse M des Gemisches

$$M\,d\,Q = M c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + M c_\vartheta \frac{d\,v}{v},$$

worin c_v und c_ϑ sich auf das Gemisch beziehen. Dieselbe Grösse aber ist auch, wenn $c^{(\mathfrak{a})}$ bedeutet, dass die betreffende Grösse dem Einzelgase $\mathfrak{a}$ angehören soll, gleich

$$M\,d\,Q = V\left(\mu_1 c_v^{(1)} + \mu_2 c_v^{(2)} + \cdots + \mu_i c_v^{(i)}\right)\frac{d\vartheta}{\vartheta}$$
$$+ V\left(\mu_1 c_\vartheta^{(1)} + \mu_2 c_\vartheta^{(2)} + \cdots + \mu_i c_\vartheta^{(i)}\right)\frac{d v}{v},$$

also folgt, weil $M = V\mu$ ist

15₁) $$c_v = \frac{c_v^{(1)}\mu_1 + c_v^{(2)}\mu_2 + \cdots + c_v^{(i)}\mu_i}{\mu},$$

15₂) $$c_v = \frac{M_1 c_v^{(1)} + M_2 c_v^{(2)} + \cdots + M_i c_v^{(i)}}{M}$$

und genau so sind alle folgenden Wärmen zu rechnen. Alle specifischen und anderen Wärmen, bezogen auf Masseneinheit, berechnen sich immer nach dem Schwerpunktsatze. Da

$$\mu\, c_v = C_v \text{ und } \mu_{\mathfrak{a}}\, c_v^{(\mathfrak{a})} = C_v^{(\mathfrak{a})}$$

ist, so haben wir

16) $$C_v = C_v^{(1)} + C_v^{(2)} + \cdots + C_v^{(i)}.$$

Die specifischen und anderen Wärmen eines Gemisches, bezogen auf Volumeneinheit, sind die Summen der entsprechenden Wärmen der einzelnen Gase unter den betreffenden Drucken.

Daraus wieder folgt: Alle für die specifischen und anderen Wärmen einzelner Gase abgeleiteten Gleichungen gelten in gleicher Weise auch für Gasgemische.

Zur Berechnung der Energie und Entropie haben wir uns zunächst der Gleichungen unter A) in Abschnitt 21 zu bedienen. Danach ist

$$17)\qquad U = \frac{M_1 U_1 + M_2 U_2 + \cdots + M_i U_i}{M},$$

$$18)\qquad S = \frac{M_1 S_1 + M_2 S_2 + \cdots + M_i S_i}{M}.$$

Gleichungen, die nicht bloss für Gase, sondern überhaupt allgemein gelten.

In unserem Falle ist, indem die willkürliche Constante für ein Gas $\mathfrak{a}$ mit $U_i^{(\mathfrak{a})}$ bezeichnet wird

$$U_{\mathfrak{a}} = J c_v^{(\mathfrak{a})} \vartheta + U_i^{(\mathfrak{a})},$$

also

$$19)\qquad U = J \frac{M_1 c_v^{(1)} + M_2 c_v^{(2)} + \cdots + M_i c_v^{(i)}}{M} \vartheta + \frac{M_1 U_i^{(1)} + M_2 U_i^{(2)} + \cdots + M_i U_i^{(i)}}{M}.$$

Es ist aber zufolge 12)

$$M_1 = V n_1 m_1,\quad M_2 = V n_2 m_2, \ldots,\quad M_i = V n_i m_i.$$

$V n_{\mathfrak{a}}$ giebt die Zahl Molekeln des Gases $\mathfrak{a}$ im ganzen Gemische, setzen wir hiernach

$$20)\qquad N_1 = V n_1,\quad N_2 = V n_2, \ldots,\quad N_i = V n_i,\quad N = V n,$$

so bedeuten die N die Molekelzahlen überhaupt; indem wir noch die Molekularwärmen

$$21)\qquad k_v^{(1)} = m_1 c_v^{(1)},\quad k_v^{(2)} = m_2 c_v^{(2)} \ldots,\quad k_v^{(i)} = m_i c_v^{(i)},$$

einführen, erhalten wir für die Energie des Gasgemisches

$$22)\qquad M U = J \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} k_v^{(\mathfrak{a})} \vartheta + \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} m_{\mathfrak{a}} U_i^{(\mathfrak{a})}.$$

Die Entropie des Gases $\mathfrak{a}$, bezogen auf Masseneinheit, ist [Gleichung 43). S. 193] als Function von ϑ und v

$$23')\qquad S^{(\mathfrak{a})} = S_0^{(\mathfrak{a})} + c_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + \frac{R}{J} \log v_{\mathfrak{a}},$$

also

$$23)\qquad M_{\mathfrak{a}} S^{(\mathfrak{a})} = M_{\mathfrak{a}} S_0^{(\mathfrak{a})} + M_{\mathfrak{a}} c_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + M_{\mathfrak{a}} \frac{R}{J} \log v_{\mathfrak{a}}$$

$$= M_{\mathfrak{a}} S_0^{(\mathfrak{a})} + N_{\mathfrak{a}} \left(k_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v_{\mathfrak{a}} \right).$$

Hieraus folgt für die Entropie des Gemisches

$$23_1)\qquad MS = N_1\left(k_v^{(1)}\log\vartheta + \frac{\bar R}{J}\log v_1\right)$$
$$+ N_2\left(k_v^{(2)}\log\vartheta + \frac{\bar R}{J}\log v_2\right) + \cdots + m_1 N_1 S_0^{(1)} + m_2 N_2 S_0^{(2)} + \cdots,$$

oder, was dasselbe ist

$$23_1)\qquad MS = \sum_{a=1}^{a=i} N_a\left(k_v^{(a)}\log\vartheta + \frac{\bar R}{J}\log v_a + m_a S_0^{(a)}\right).$$

Statt des specifischen Partialvolumens können wir Temperatur und Partialdruck einführen, dann ist

$$23_2)\quad MS = \sum_{a=1}^{a=i} N_a\left(k_v^{(a)}\log\vartheta + \frac{\bar R}{J}\log\frac{\vartheta}{p_a} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\bar R}{J}\log\frac{\bar R}{m_a}\right).$$

Setzt man die Verhältnisszahlen $\frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N} \cdots \frac{N_i}{N}$ gleich $c_1, c_2 \cdots, c_i$, so dass

$$24)\quad c_1 = \frac{N_1}{N}, c_2 = \frac{N_2}{N} \cdots c_i = \frac{N_i}{N};\ N = N_1 + N_2 + \cdots + N_i$$

ist (Planck bezeichnet die Grössen c als Concentrationen der Molekelarten im Gemisch), so wird wegen 4_5)

$$23_3)\qquad MS = \sum_{a=1}^{a=i} N_a\left[k_v^{(a)}\log\vartheta + \frac{\bar R}{J}\log\frac{\vartheta}{p}\right.$$
$$\left. + m_a S_0^{(a)} + \frac{\bar R}{J}\left(\log\frac{\bar R}{m_a} - \log c_a\right)\right].$$

Hiernach bekommen wir ferner für das thermodynamische Potential F

$$25)\quad MF = J\vartheta\sum_{a=1}^{a=i} N_a\left[k_v^{(a)}(1-\log\vartheta) - \frac{\bar R}{J}\log\frac{\vartheta}{p} - m_a S_0^{(a)}\right.$$
$$\left. - \frac{\bar R}{J}\left(\log\frac{\bar R}{m_a} - \log c_a\right) + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right]$$

und für das Potential Φ

$$26)\quad M\Phi = J\vartheta\sum_{a=1}^{a=i} N_a\left[k_v^{(a)}(1-\log\vartheta) - \frac{\bar R}{J}\log\frac{\vartheta}{p} - m_a S_0^{(a)}\right.$$
$$\left. - \frac{\bar R}{J}\left(\log\frac{\bar R}{m_a} - \log c_a\right) + \frac{\bar R}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right].$$

Die letztere Function ist, wie wir wissen, von besonderer Wichtigkeit, ihre Grenzwerthe bestimmen Gleichgewichtszustände nach Vorgängen, welche nicht Druck, Volumen und Temperatur, sondern andere Veränderliche betreffen, die davon unabhängig variiren können,

z. B. Massenveränderungen in den einzelnen Bestandtheilen. Zersetzungen u. s. f.

Jede der Gleichungen bezieht sich immer auf den augenblicklichen Zustand. Aendert sich der Zustand, so ändern sich die darin enthaltenen Grössen. Bei Vorgängen, für welche $M\Phi$ einen Grenzwerth hat, sollen p und ϑ constant sein; solche können also nur die N, m, c ändern. Bleiben die Bestandtheile durch die Vorgänge ungeändert, so würde es sich nur um Aenderung der Concentrationen c handeln.

32. Die mechanische Definition der Entropie und die mittlere Weglänge der Molekeln in Gasen.

Nach Gleichung VIII a) in Abschnitt 12 hatten wir für die Aenderung der Entropie bei dem Uebergange eines Systems aus einem Zustande in einen anderen, bei etwas abgeänderter Schreibweise

$$1_1)\qquad dS = \frac{1}{J}\, d(\log \overline{T}^{2} i^{2}).$$

$\overline{T}$ ist die mittlere lebendige Kraft aller Molekeln während des Ueberganges, i ist die Dauer dieses Ueberganges. Wollen wir, was des Folgenden wegen nöthig ist, zu der mittleren lebendigen Kraft einer einzelnen Molekel übergehen, so müssen wir i so gross wählen, dass innerhalb dieser Zeit jede der Molekeln des Systems alle möglichen lebendigen Kräfte aufweist, so dass allen Molekeln gleiche mittlere lebendige Kraft zugeschrieben werden kann. Ist daher $\overline{\tau}$ die mittlere Bewegungsdauer einer Molekel, so wird also i im Verhältniss zu $\overline{\tau}$ sehr gross sein müssen. Andererseits darf aber, weil es sich um geringe Zustandsänderungen handelt, i auch nicht eine gewisse Grösse überschreiten. Daher werden wir annehmen müssen, dass zwar im Verhältniss zur mittleren Bewegungsdauer einer Molekel in ihrer Bahn die Dauer der Zustandsänderung sehr lang ist, aber an sich noch recht klein sein kann. Die Erfahrung hat Annahmen dieser Art, wenn es sich nicht um Zustandsänderung explosiver Natur handelt, gerechtfertigt. Hiernach wird i gewisse Grenzwerthe nicht überschreiten dürfen, und zwar einen Maximalwerth nicht, innerhalb dessen unerzwungene Zustandsänderungen noch als unendlich klein angesehen werden dürfen und einen Minimalwerth nicht, innerhalb dessen die Molekeln in jedem Theile des Systems Zeit haben, ihre mittleren lebendigen Kräfte gegen einander auszugleichen. Nur auf diesen Minimalwerth kommt es an.

Setzen wir hiernach $i = \Theta\overline{\tau}$, so wird Θ eine grosse Zahl bedeuten, die möglicherweise vom Zustande und der Natur des Systems abhängig ist. Indem wir nunmehr unter T die mittlere lebendige Kraft einer Molekel und unter N die Zahl aller Molekeln in der Masseneinheit verstehen, ist

$1_2)\qquad dS = \frac{1}{J}\, d\log(N\Theta\,\overline{T}_1\,\overline{\tau})^{\gamma}.$

Die Grösse γ in dieser Gleichung ist in der früheren Bezeichnungsweise gleich $\frac{2}{C'}$ (s. S. 32). Der jetzigen Bezeichnungsweise zufolge bedeutet aber C' das Nämliche wie die Grösse $\frac{1}{R^*}$, also wird

$1_3)\qquad dS = \frac{1}{J}\, d\log(N\Theta\,\overline{T}_1\,\overline{\tau})^{2R^*}$

und indem wir für $\overline{T}_1$ seinen Werth

$$T_1 = \frac{1}{2}\, m\overline{\psi^2}$$

einsetzen, woselbst m die Masse einer Molekel, $\overline{\psi^2}$ wie früher das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit bedeutet, erhalten wir

$1_4)\qquad dS = \frac{1}{J}\, d\log\left(\frac{Nm}{2}\,\overline{\psi^2}\,\overline{\tau}\,\Theta\right)^{2R^*}.$

Nach Gleichung 13) in Abschnitt 21 ist aber

$$\overline{\psi^2} = \frac{3\pi}{8}\,(\overline{\psi})^2$$

und da ferner

$$\overline{\psi} = \frac{\overline{l}}{\tau},$$

woselbst wie früher $\overline{l}$ die mittlere Weglänge bezeichnet und Nm die Masseneinheit ist, so wird, indem die constanten Factoren fortgelassen werden, weil sie ohnedies fortfallen

$1_5)\qquad dS = \frac{1}{J}\, d\log(\overline{\psi}\,\overline{l}\,\Theta)^{2R^*}.$

Vergleichen wir aber diesen Ausdruck mit dem für die Entropie der Gase zufolge Gleichung 43) auf S. 193 als Function der Temperatur und des Volumens gültigen Ausdruck

$2)\qquad dS = \frac{1}{J}\, d\log(\vartheta^C v^R),$

so folgt

$3)\qquad \overline{\psi}\,\overline{l}\,\Theta = (A\vartheta^C v^R)^{\frac{1}{2R^*}},$

woselbst A eine von ϑ und v unabhängige Grösse bedeutet. Hiernach wird die mittlere Weglänge

$4)\qquad \overline{l} = \frac{A^{\frac{1}{2R^*}}}{\overline{\psi}\,\Theta}\,\vartheta^{\frac{C}{2R^*}}\,v^{\frac{R}{2R^*}}.$

Nun sollte $\Theta \tau$ der Ausgleichsdauer gleich sein. Diese hängt zunächst von der Bewegungsdauer τ ab und ist insoweit, als diese durch Temperatur und Volumen bestimmt wird, von diesen Grössen abhängig. Aber die hier geforderte Ausgleichung muss derartig beschaffen sein, dass das Gas in **jeder** Hinsicht dem idealen Zustande entspricht. Es genügt darum nicht, dass diese Ausgleichung für alle Richtungen im **Durchschnitt** erfolgt ist, sie muss vielmehr für **jede** beliebige Richtung stattgefunden haben, da anderenfalls die Gesetze für die Geschwindigkeitsvertheilung in idealen Gasen keine Geltung haben. Ist nun die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln n, so befinden sich auf der Längeneinheit in irgend einer Richtung $n^{\frac{1}{3}}$ Molekeln, und da wir in erster Näherung die Ausgleichsdauer nach irgend einer Richtung, welche umgekehrt proportional der Zahl der Stösse nur nach dieser Richtung sein muss, für sich proportional $\frac{1}{n^{\frac{1}{3}}}$ ansetzen können und ferner gleichfalls in erster Näherung $\bar{\tau}$ umgekehrt proportional n ist, so folgt, dass in erster Näherung Θ proportional $n^{\frac{2}{3}}$ anzusetzen ist.

Hiernach hätten wir

$$5)\qquad \bar{l} = \frac{A^{\frac{1}{2K}}\, \vartheta^{\frac{C}{2K}}\, v^{\frac{R}{2K}}}{a\, \bar{\mathfrak{v}}\, n^{\frac{2}{3}}},$$

woselbst a eine Constante ist. Multipliciren wir Zähler und Nenner mit $m^{\frac{2}{3}}$ und beachten, dass $n\, m = \mu = \frac{1}{v}$ ist, wo μ die Dichte bedeutet, so haben wir, indem noch

$$6)\qquad \frac{m^{\frac{2}{3}}\, A^{\frac{1}{2K}}}{a} = (A)$$

gesetzt wird.

$$7)\qquad \bar{l} = \frac{(A)}{\bar{\mathfrak{v}}}\, \vartheta^{\frac{C}{2K}}\, v^{\frac{R}{2K} + \frac{2}{3}}.$$

Hierin ist noch

$$\bar{\mathfrak{v}} = \left(\frac{8}{3\pi}\, \overline{\mathfrak{v}^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{3\pi}\, 3\, \frac{p}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{\pi}\, R\, \vartheta\right)^{\frac{1}{2}},$$

somit

$$8)\qquad \bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{-\frac{1}{2}}\, \vartheta^{\frac{C}{2K} - \frac{1}{2}}\, v^{\frac{R}{2K} - \frac{2}{3}}.$$

Zufolge der Entwickelungen im voraufgehenden Abschnitte haben wir

$$9)\qquad C = J c_v = \frac{5}{3}\, R^{\circ} - R, \quad R = J(c_p - c_v),$$

also

10) $$R^* = \frac{3}{5} J c_p$$

und indem

11) $$\frac{c_p}{c_v} = k$$

gesetzt wird, bekommen wir

12_1) $$\bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{-\frac{1}{2}} \vartheta^{\frac{5-3k}{6k}} v^{\frac{9k-5}{6k}}.$$

Daraus folgt weiter wegen $pv = R\vartheta$

12_2) $$\bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{\frac{6k-5}{6k}} \vartheta p^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

12_3) $$\bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{-\frac{5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} v.$$

Es muss anerkannt werden, dass die Ableitung dieser Formeln sehr viel zu wünschen übrig lässt; wer dieser Ableitung in Folge dessen kein Vertrauen schenken will, der mag die Formeln so hinnehmen und in der gegebenen Ableitung nur eine Stütze für sie sehen. Die Hauptstütze müssen sie in der Erfahrung finden. Darüber später. Einstweilen sind jedoch die Consequenzen, zu denen sie führen, zu discutiren.

Die mittlere Weglänge erscheint zunächst als Function zweier Variabeln, von Temperatur und Volumen oder Temperatur und Druck oder Druck und Volumen. Da k bei idealen Gasen, wie wir wissen, höchstens $\frac{5}{3}$ und mindestens 1 ist, so folgt, dass die mittlere Weglänge mit wachsender Temperatur entweder constant bleibt oder zunimmt. Mit wachsendem Volumen nimmt die mittlere Weglänge stets zu und zwar proportional dem Volumen oder einer Potenz desselben, die zwischen 1 und $\frac{2}{3}$ liegt, also höchstens dem Volumen proportional. Mit wachsendem Drucke kann die mittlere Weglänge zunehmen, aber auch abnehmen, welches von beiden eintritt, hängt von der Art des Vorganges ab. Diese Consequenzen bereits leuchten wohl als wahrscheinlich ein.

Wir sehen ferner: In allen isopiestischen Vorgängen wächst die Weglänge proportional der Temperatur und proportional dem Volumen, dieses ist leicht verständlich durch das Wachsen des bei gleicher Druckwirkung zur Verfügung stehenden Raumes und Zunahme der Heftigkeit der Stösse.

In allen isometrischen Vorgängen wächst die mittlere Weglänge mit wachsender Temperatur und mit wachsendem Drucke, jedoch, wie wir bald sehen werden, nur sehr wenig. Das letztere namentlich ist dem Verständnisse leicht zugänglich.

Endlich in allen isothermischen Vorgängen wächst die mittlere Weglänge mit wachsendem Volumen und nimmt ab mit wachsendem Drucke. Auch das ist leicht vorstellbar.

Wir haben nun noch die Abhängigkeit von Atomzahl und Molekulargewicht zu discutiren. Erstere tritt in den Exponenten von ϑ, v und p hervor.

Da k, wie bemerkt, nicht grösser als $\frac{5}{3}$ und nicht kleiner als 1 sein kann, so nimmt $\frac{5-3k}{6k}$ mit wachsender Atomzahl zu, $\frac{9k-5}{6k}$ dagegen stetig ab. Mit wachsender Atomzahl wächst also die Abhängigkeit der mittleren Weglänge von der Temperatur und nimmt die Abhängigkeit dieser Weglänge von dem Volumen ab. Hinsichtlich des Druckes nimmt die Abhängigkeit ab für isothermische Vorgänge und wächst für isometrische. Die Exponenten liegen in

isometrischen	Processen für ϑ zwisch.	0 u.	$\frac{1}{3}$,	für p zwisch.		0 u.	$\frac{1}{3}$
isothermischen	„ „ v „	1 „	$\frac{2}{3}$,	„ p „		-1 „	$-\frac{2}{3}$
isopiestischen	„ „ ϑ „	1 „	1,	„ v „		1 „	1.

Wie wir später sehen werden, ist k für zweiatomige Gase etwa 1,4, für dreiatomige etwa 1,3. Der Exponent von ϑ und p in isometrischen Vorgängen, der besonders interessirt, ist hiernach

0 für einatomige Gase,

etwa $\frac{1}{10}$ „ zweiatomige „ ,

„ $\frac{1}{8}$ „ dreiatomige „ ,

$\frac{1}{3}$ „ unendlich atomige Gase.

Das rechtfertigt die frühere Behauptung, dass wenigstens für die gewöhnlichen Gase (auf die überhaupt die Theorie einzuschränken ist) in isometrischen Processen die mittlere Weglänge fast constant ist. Die übliche Formel unter 7) in Abschnitt 27 ergiebt, dass sie dann überhaupt constant ist.

Für Discussion der Abhängigkeit vom Molekulargewicht beachten wir zunächst, dass R umgekehrt proportional diesem Molekulargewicht ist, nämlich es ist $R = \frac{R}{m}$, woselbst R eine für alle Gase gleiche Constante bedeutet. Führen wir noch statt des specifischen Volumens v das nach dem Avogadro'schen Gesetze (S. 126) unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur gleichfalls für alle Gase gleiche Molekularvolumen v [illegible] ein, so tritt in den Gleichungen für die

mittlere Weglänge der Factor $m^{-\frac{6k-5}{6k}}$ vor. Ferner haben wir

13) $$(A) = \frac{A^{\frac{1}{2R'}} m^{\frac{2}{3}}}{a} = \frac{A^{\frac{5}{6c_p}} m^{\frac{2}{3}}}{a}.$$

Nun ist $m c_p$ eine für alle Gase zwar nicht absolut, aber doch nahezu gleiche Grösse (S. 188). Setzen wir daher

14) $$a = e^{-\alpha}, \quad A^{\frac{5}{6 m c_p}} = e^{\beta},$$

so wird hiernach

15) $$(A) = e^{\alpha + \beta m} m^{\frac{2}{3}}$$

und indem wir nunmehr

16) $$M = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} m^{-\frac{2k-5}{6k}} e^{\alpha + \beta m}$$

machen, erhalten wir

17_1) $$l = M(\overline{R})^{-\frac{1}{2}} \vartheta^{\frac{5-3k}{6k}} \mathfrak{v}^{\frac{9k-5}{6k}},$$

17_2) $$l = M(\overline{R})^{\frac{6k-5}{6k}} \vartheta p^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

17_3) $$l = M(\overline{R})^{-\frac{5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} \mathfrak{v}.$$

Nur M enthält die Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Die Gleichung für M lehrt aber, dass mit wachsendem Molekulargewicht die mittlere Weglänge weder stetig zuzunehmen, noch stetig abzunehmen braucht, dass vielmehr Grenzwerthe vorhanden sein können, bei denen die mittlere Weglänge ein Maximum oder Minimum hat. Diese Grenzwerthe sind abhängig von der Atomzahl der Gase. Die Gleichung für sie lautet

18_1) $$m = \frac{2k-5}{6k} \frac{1}{\frac{d(\alpha + \beta m)}{dm}}.$$

Da m nur positiv sein kann und da ferner $2k - 5$ stets negativ ist, so existiren solche Grenzwerthe nur, wenn $\frac{d(\alpha + \beta m)}{dm}$ negativ ist, es handelt sich dann also um ein Maximum der mittleren Weglänge. Darf man α und β überhaupt als Constanten ansehen, so wären die Grenzwerthe

18_2) $$m = \frac{2k-5}{6k\beta},$$

also dem Früheren zufolge

$$m = -\frac{1}{6\beta} \text{ für einatomige Gase.}$$

$$\text{etwa } m = -\frac{1}{4\beta} \text{ „ zweiatomige „ .}$$

$$\text{„ } m = -\frac{1}{3\beta} \text{ „ dreiatomige „ .}$$

. . . .

. . . .

$$m = -\frac{1}{2\beta} \text{ „ unendlich atomige Gase.}$$

Die Grenzwerthe für das Molekulargewicht erreichen also rasch einen fast constanten Werth. In dieser Zulassung von Grenzwerthen für das Molekulargewicht, welche Maximis der Weglängen entsprechen, ist die neuere Formel für diese Weglänge der früheren ausserordentlich überlegen, denn die Erfahrung fordert, wie wir später sehen werden, solche Grenzwerthe.

Wir fügen noch die Gleichung für die Anzahl der Stösse in einer Zeiteinheit hinzu.

Diese Stosszahl ist

[illegible] $$\nu = \frac{\bar{\mathfrak{v}}}{l} = \left(\frac{8}{\pi} R\vartheta\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{l},$$

somit

[illegible] $$\nu = \frac{1}{(A)} \frac{8}{\pi} R\vartheta^{\frac{6k-5}{6k}} v^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

[illegible] $$\nu = \frac{1}{(A)} \frac{8}{\pi} R^{-\frac{3k-5}{6k}} \vartheta^{-\frac{1}{2}} p^{\frac{9k-5}{6k}},$$

[illegible] $$\nu = \frac{1}{(A)} \frac{8}{\pi} R^{\frac{5}{6k}} p^{\frac{6k-5}{6k}} v^{-\frac{1}{2}}.$$

In isometrischen Processen wächst die Stosszahl mit wachsender Temperatur, in isopiestischen nimmt sie ab, ferner nimmt sie mit wachsendem Volumen stets ab, mit wachsendem Drucke stets zu. Auch dieses wird man als wahrscheinlich zugeben, wenngleich die Abnahme mit wachsender Temperatur in isopiestischen Processen auffällt. Das letztere bedeutet, dass die dabei in Folge der Raumvermehrung stattfindende Abnahme die in Folge Temperaturvermehrung eintretende Zunahme überwiegt. Die Exponenten liegen in

isometrischen Processen für ϑ zwisch. $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{6}$, für p zwisch. $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{6}$,

isothermischen „ „ v „ 1 „ $-\frac{2}{3}$, „ p „ 1 „ $\frac{2}{3}$,

isopiestischen „ „ ϑ „ $\frac{1}{2}$ „ $-\frac{1}{2}$, „ v „ $-\frac{1}{2}$ „ $-\frac{1}{2}$.

Führt man wieder das Molekularvolumen ein und setzt

21) $$\left(\frac{8}{\pi}\right) m^{-\frac{k+5}{6k}} e^{-\alpha-\beta m} = M',$$

so haben wir

22_1) $$v = M' \overline{R} \vartheta^{\frac{6k-5}{6k}} \mathfrak{v}^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

22_2) $$v = M' (\overline{R})^{-\frac{3k-5}{6k}} \vartheta^{-\frac{1}{2}} p^{\frac{9k-5}{6k}},$$

22_3) $$v = M' (\overline{R})^{\frac{5}{6k}} p^{\frac{6k-5}{6k}} \mathfrak{v}^{-\frac{1}{2}}.$$

Ein Minimum für die Stosszahl kann eintreten für

23_1) $$m = -\frac{k+5}{6k\dfrac{d(\alpha+\beta m)}{dm}}.$$

Wiederum muss also $\dfrac{d(\alpha+\beta m)}{dm}$ negativ sein. Für constante α und β wird

23_2) $$m = -\frac{k+5}{6k\beta}.$$

Die Minima der Stosszahlen treten also für andere Grenzwerthe der Molekulargewichte ein, als die Maxima der mittleren Weglängen. Diese Grenzwerthe sind:

$m = -\dfrac{2}{3\beta}$ für einatomige Gase,

$m = -\dfrac{4}{5\beta}$ „ zweiatomige „

$m = -\dfrac{1}{1{,}3\beta}$ „ dreiatomige „

. . .

. . .

. . .

$m = -\dfrac{1}{\beta}$ „ unendlich atomige Gase.

Auch hier erreichen die Grenzwerthe rasch ihren höchsten Werth. Zu den Grenzwerthen für das Maximum der mittleren Weglängen stehen sie im Verhältniss von

4 : 1 für einatomige Gase,
3 : 1 „ zweiatomige „
2,5 : 1 „ dreiatomige „
. . .
. . .
. . .
2 : 1 „ unendlich atomige Gase.

[illegible]

[illegible] Thermodynamische Flächen und [illegible]

[illegible] $-\,\dagger$ [illegible]

$$[illegible]$$

[illegible] Thomson-[illegible]-Fläche eine Ebene

$$x - y - z$$

[illegible]

$$x = J \ldots, \quad y = \ldots, \quad z = \ldots$$

[illegible] Coordinatenursprung [illegible] auf die

$$x, y, z\text{-Axe}: \quad \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Die Normale der Ebene, gezogen nach dem Coordinatenursprunge, [illegible] mit den positiven Axen x und y den Winkel $54^0\,44'$ und [illegible] Winkel mit der negativen z-Axe, so dass die Ebene [illegible] x, y- [illegible] z- und $y, - z$-Ebenen abschneidet.

Ganz Analoges gilt von den Flächen p, S, U; S, ϑ, v; S, ϑ, p; [illegible] Ebenen, wenn man, abgesehen von S, von den anderen Grössen die Logarithmen zu Variabeln wählt. Hierauf hat [illegible] hingewiesen.

Die Flächen, in denen die thermodynamischen Potentiale vertreten sind, lassen sich als Ebenen nur darstellen, wenn man ausser den Logarithmen der anderen Variabeln als dritte Variabele immer $\frac{F}{\vartheta}$ nimmt. Nur wenn man S und ϑ oder S und U als die anderen Variabeln hat, ist die Darstellung durch diese Variabeln selbst gegeben, es ist dann nämlich

$$F = C\vartheta - J\vartheta S + U_i^{(0)}$$

bezw.

$$F = U - U_i^{(0)} - \frac{J}{C}\,(U - U_i^{(0)})\,S,$$

woraus erhellt, dass die Flächen solche zweiten Grades sind.

Nehmen wir in der ersten Fläche, was keinen Unterschied bildet, statt S als Variabele $C - JS = \psi$ und statt F die Grösse $F' = F - U_i^{(0)}$, so wird

$$F' = \vartheta\,\psi.$$

Das ist dieselbe Fläche wie die Zustandsfläche, nämlich ein hyperbolisch-parabolischer Kegel, der durch die Axen ϑ und ψ und durch den Coordinatenursprung geht, Ebenen $\# \vartheta\,\psi$ in gleichseitigen Hyperbeln, Ebenen $\# F\vartheta$ oder $F\psi$ in geraden Linien schneidet.

Das Gleiche gilt von der zweiten Fläche

$$C(F - 2\,U_i^{(0)}) = (U - U_i^{(0)})(C - JS) = (U - U_i^{(0)})\,\psi.$$

Ideale Gase besitzen also drei thermodynamische Flächen, welche völlig gleich sind, nämlich die Flächen

$$R\,\vartheta,\ p,\ v;\ F - U_i^{(0)},\ \vartheta,\ C - JS;\ C(F - 2\,U_i^{(0)}),\ (U - U_i^{(0)})(C - JS).$$

Eine vertritt völlig die andere, wenn nur die Coordinaten umgedeutet werden. Letzteres gilt übrigens auch von den anderen thermodynamischen Flächen, wenn statt der Variabeln deren Logarithmen eingeführt werden, es handelt sich dann um Ebenen.

Ueberhaupt kann man bei idealen Gasen die Variabeln immer so wählen, dass die thermodynamischen Flächen Ebenen oder hyperbolisch-parabolische Kegel sind.

Auch von den thermodynamischen Curven wollen wir einige betrachten. Nehmen wir zunächst ein p, v-Blatt. Die isothermischen Curven sind alle

$$R\,\vartheta = p\,v$$

gleichseitige Hyperbeln, deren jede einem bestimmten Werth der Temperatur entspricht, sie unterscheiden sich in keiner Weise von den S. 185 behandelten, bilden vielmehr die Projection dieser auf die p, v-Ebene.

Genau ebenso gestaltet sind auf dem gleichen Blatte die isenergischen (isodynamischen) Curven

$$\frac{R}{C}\,(U - U_i^{(0)}) = p\,v,$$

jede gilt für einen Werth der Energie. Wie dort die Brennpunkte der Hyperbeln der Temperatur proportional, so rücken sie hier der Energie proportional vom Coordinatenursprung fort.

Das gilt auch von den Niveaulinien auf einem ϑ, S- und U, S-Blatt.

Auf einem $U\vartheta$-Blatt giebt es nur eine einzige Curve, nämlich die durch den Coordinatenursprung gehende Gerade

$$U - U_i^{(0)} = C\,\vartheta.$$

Alle anderen Curven kann man durch gerade Linien darstellen, wenn man die Variabeln geeignet wählt, so z. B. die isentropischen

auf den Blättern $\log p$, $\log v$; oder $\log p$, $\log \vartheta$; oder $\log v$, $\log \vartheta$, die isenergischen auf dem Blatte F, $U - JS$, die isothermischen auf dem gleichen Blatte, die isopientischen auf den Blättern ϑ, v; S, $\log \vartheta$; H, $\log v$, $H - U_i^{(0)}$, v; F, $\log \vartheta$; F, $\log v$ und entsprechend die isometrischen.

Gerade Linien und gleichseitige Hyperbeln reichen bei idealen Gasen zu allen Darstellungen aus, wie im Raume Ebenen und die hyperbolisch-parabolischen Kegel.

84. Thermodynamische Gleichungen der Gase; adiabatische, isothermische und andere Vorgänge.

Indem wir von den Gleichungen 71) in Abschnitt 16 und von denen 9), 10) und 15), 16) des Abschnittes 29 Gebrauch machen, haben wir als allgemeine thermodynamische Gleichungen idealer Gase

$$
\begin{aligned}
J\,dQ &= C\,d\vartheta + R\vartheta \frac{dv}{v},\\
J\,dQ &= (C + R)\,d\vartheta - R\vartheta \frac{dp}{p},\\
J\,dQ &= \frac{C}{R}\,v\,dp + \frac{C + R}{R}\,p\,dv.
\end{aligned}
\tag{1}
$$

C und R sind Constanten. Die Factoren von $d\vartheta$ sind immer Constanten, die von dp und dv dagegen Variabele.

Benutzen wir die in Abschnitt 19 gegebenen Formen der thermodynamischen Gleichungen und wenden erst als Variabeln-Paar v, S an, so giebt zunächst die Gleichung 83) für ideale Gase wegen $U - U_i^{(0)} = C\vartheta$

$$[illegible] \left(\frac{\partial [illegible]}{\partial S}\right) \text{ oder } \frac{J}{C} = \left(\frac{\partial \log(U - U_i^{(0)})}{\partial S}\right)_v,$$

also

$$2)\quad [illegible] = (A)e^{\frac{J}{C}S}.$$

[illegible] Demnach ist zufolge 84) bis 86)

4)
$$\vartheta = \frac{1}{C}\left((A)\,e^{\frac{J}{C}S}\right),$$
$$F = (A)\,e^{\frac{J}{C}S}\left(1 - \frac{J}{C}S\right) + U_i^{(0)}.$$

Alle Grössen sind also ausgedrückt durch die eine Function (A) von v und die Entropie S. Uebrigens ist die Function (A) leicht anzugeben. Ersetzen wir in der Gleichung für $S_{v,\vartheta}$ unter 43) in Abschnitt 30 das ϑ durch $\frac{U - U_i^{(0)}}{C}$, so folgt

5₁) $$J(S - S_0) + C\log C = \log[(U - U_i^{(0)})^C v^R],$$

also

5₂) $$U - U_i^{(0)} = Ce^{-\frac{J}{C}S_0 + \frac{J}{C}S}\,v^{-\frac{R}{C}},$$

so dass

4) $$(A) = Ce^{-\frac{J}{C}S_0}\,v^{-\frac{R}{C}}$$

und namentlich auch

6)
$$p = Re^{-\frac{J}{C}S_0}\,v^{-\frac{R+C}{C}}\,e^{\frac{J}{C}S},$$
$$\vartheta = \quad e^{-\frac{J}{C}S_0}\,e^{\frac{J}{C}S}\,v^{-\frac{R}{C}}$$

wird.

Wenn zufolge 50) und 51) in Abschnitt 30 das $R = \frac{2}{3}C$ sein sollte, was bei einatomigen Gasen aus der kinetischen Gastheorie zu schliessen wäre, so fände sich

$$(A) = Ce^{-\frac{J}{C}S_0}\,v^{-\frac{2}{3}},\quad U - U_i^{(0)} = Ce^{-\frac{J}{C}S_0}\,v^{-\frac{2}{3}}\,e^{\frac{J}{C}S}.$$

Da $\frac{J}{C}$ positiv ist, so wachsen Energie und Entropie zugleich; ferner wächst die Energie mit abnehmendem Volumen, d. h. mit wachsender Dichte, das Gleiche findet also auch für die Entropie statt, ebenso wachsen Energie und Entropie mit wachsender Temperatur und mit wachsendem Drucke.

Die Gleichungen 3) bis 5) vertreten vollständig Zustandsgleichung und thermodynamische Gleichungen für ideale Gase, dabei spielt die Gleichung 5₁) oder 5₂) zwischen U, v, S die Rolle einer Zustandsgleichung.

Wie schön sich Gleichungen der angegebenen Art verwenden lassen, wird an den folgenden an sich für Gase wichtigen Beispielen hervortreten.

Adiabatische Aenderungen des Zustandes eines Gases. Für solche Aenderungen ist

$$dQ = dS = 0, \quad S = Const,$$

sie sind also auch isentropisch. Die Gleichung unter 5_2) zeigt, dass dann C nur von v abhängt, den Gleichungen 3) zufolge hängen gleicher Weise auch alle anderen Grössen nur von v ab. Bezeichnen wir die Werthe dieser Grössen am Beginn des Vorganges durch Anfügung des Index 1, am Ende durch Anfügung des Index 2, so haben wir hiernach, da

$$e^{\frac{J}{C}s_1} = e^{\frac{J}{C}s_2}$$

ist, gemäss 6) sofort

7)
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R+C}{C}},$$
$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{C}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{R+C}},$$

woraus noch folgt

8)
$$\frac{v_1\,\vartheta_2}{v_2\,\vartheta_1} = \frac{p_2}{p_1},$$

was aber nach der Gay-Lussac'schen Gleichung selbstverständlich ist.

Das sind Zustandsgleichungen, die neben der gewöhnlichen Zustandsgleichung noch besonders für adiabatische Uebergänge aus einem Zustande in den anderen bestehen. Ihnen zufolge ist die Aenderung jeder Grösse p oder v oder ϑ nur von der Aenderung einer der anderen abhängig. Da wir allgemein haben

$$C = Jc_v, \quad R + C = Jc_p,$$

so ist hiernach, indem das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen

9)
$$\frac{c_p}{c_v} = k$$

gesetzt wird,

10)
$$k = -\frac{\log p_2 - \log p_1}{\log v_2 - \log v_1}.$$
$$k = +\frac{\log \vartheta_1 - \log \vartheta_2}{\log v_2 - \log v_1} + 1$$

und

$$\frac{1}{k} = 1 - \frac{\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1}{\log p_2 - \log p_1}.$$

Wir werden später sehen, von welcher Wichtigkeit diese Gleichungen für experimentelle Bestimmung der specifischen Wärmen sind.

Die Arbeit während des adiabatischen Processes ist

$$W = -\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial (A)}{\partial v} e^{\frac{J}{C} s} dv = -e^{\frac{J}{C} s} [(A)_{v_2} - (A)_{v_1}],$$

also

$$11_1)\quad W = C e^{-\frac{J}{C} s_0} e^{\frac{J}{C} s} (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}}),$$

$$= \frac{C}{R} p_1 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}}) v_1^{+\frac{R+C}{C}},$$

$$= \frac{C}{R} p_2 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}}) v_2^{+\frac{R+C}{C}}$$

oder auch

$$11_2)\quad W = C \vartheta_1 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}}) v_1^{+\frac{R}{C}},$$

$$= C \vartheta_2 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}}) v_2^{+\frac{R}{C}}.$$

Zufolge der zweiten Gleichung unter 7) giebt 11_2) auch

$$11_3)\quad W = C(\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

Das ist eine nach dem Princip der Erhaltung der Energie selbstverständliche Gleichung, denn wenn eben Wärme von aussen nicht zugeführt wird, muss die ganze vom Gase durch Ausdehnung geleistete äussere Arbeit auf Kosten seiner eigenen Wärme geschehen und $C(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ stellt diesen Verlust an fühlbarer Wärme fest. $\vartheta_1 - \vartheta_2$ ist die Abkühlung, die das Gas erfährt (Erwärmung, wenn der Process in einer Zusammendrückung besteht). Uebrigens geschieht die Arbeitsleistung unter stetig sich änderndem Drucke, wofür die erste Gleichung unter 6) entscheidend ist, wie überhaupt in jedem adiabatischen Processe sich stets alle drei Grössen p, v, ϑ ändern müssen (s. S. 93). Zu der Beziehung unter 11) kommt man einfacher durch unmittelbare Integration der ersten Gleichung unter 1), da $dQ = 0$ sein sollte und $\frac{R\vartheta}{v} dv = p\,dv = dW$ ist.

Bezeichnen wir mit (dp), (dv), $(d\vartheta)$ Aenderungen von p, v, ϑ im adiabatischen Processe, so haben wir die Beziehungen

$$(d\vartheta) = -\frac{R}{C} \vartheta v^{-1} (dv),$$

$$12)\quad (dp) = -\frac{R+C}{C} p v^{-1} (dv),$$

$$(d\vartheta) = \frac{R}{R+C} \vartheta p^{-1} (dp).$$

Die adiabatische Volumenänderung, bezogen auf Volumeneinheit, ist gleich dem $-\frac{C}{R}$fachen der adiabatischen Temperaturänderung, bezogen auf Temperatureinheit. Die adiabatische Spannungsänderung, bezogen auf Druckeinheit, ist gleich dem $\frac{R+C}{R}$fachen (gleich dem $\frac{k}{k-1}$fachen) der adiabatischen Temperaturänderung, bezogen auf Temperatureinheit. Die adiabatische Compression, bezogen auf Volumeneinheit, ist gleich dem $\frac{C}{R+C}$fachen (gleich dem $\frac{1}{k}$fachen) der adiabatischen Spannungsänderung, bezogen auf Druckeinheit.

Vergleicht man dieses mit den Folgerungen zu den Gleichungen unter 6) des Abschnittes 28, so sieht man, wie anders sich diese adiabatischen Aenderungen von Volumen und Temperatur zu einander verhalten wie die dort behandelten, eines jedoch bleibt auch hier in Kraft:

Die Verhältnisse dieser adiabatischen Aenderungen sind für alle Gase gleicher Atomzahl die nämlichen [1]).

In der That haben die Grössen

$$\frac{C}{R}, \quad \frac{R+C}{R}, \quad \frac{C}{R+C}$$

für alle solche Gase gleiche Werthe. Die Formeln unter 12) können dazu dienen, diese Grössen zu bestimmen. Ich erinnere jedoch an die Gleichungen unter 3') bis 5') in Abschnitt 18. Demnach ist beispielsweise

$$c_v\,(d\vartheta) = -\,c_\vartheta\,(dv),$$

also wegen des bekannten Werthes von $c_\vartheta = \frac{p}{J}$

13) $$c_v = \frac{p}{J}\frac{(dv)}{(d\vartheta)}.$$

Ebenso

14) $$c_p = \frac{v}{J}\frac{(dp)}{(d\vartheta)}.$$

somit auch

15) [illegible]

was mit der Gleichung 10) zusammenzuhalten wäre.

Für die anderen beiden Wärmen bekommt man

1) Doch sind Ausnahmen von dieser Regel vorhanden.

16)
$$\gamma_v = -\frac{\vartheta}{J}\frac{(d\,v)}{(d\,\vartheta)},$$
$$\gamma_p = +\frac{\vartheta}{J}\frac{(d\,p)}{(d\,\vartheta)},$$

was mit den Gleichungen 9) und 10) in Abschnitt 18 übereinstimmt.

Für die innere Energie haben wir

17)
$$\frac{U_2 - U_i^{(0)}}{U_1 - U_i^{(0)}} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{C}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{R+C}}.$$

Die Aenderung der inneren Energie ist natürlich

18)
$$U_2 - U_1 = C(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die Aenderung der freien Energie wird

19)
$$F_2 - F_1 = U_2 - U_1 - JS(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$
$$= (U_2 - U_1)\left(1 - \frac{JS}{C}\right),$$
$$= (\vartheta_2 - \vartheta_1)(C - JS).$$

Setzt man übrigens für C den Werth Jc_v und für $C + R$ den Jc_p, so ist auch

20)
$$F_2 - F_1 = J(\vartheta_2 - \vartheta_1)(c_v - S),$$

21)
$$\Phi_2 - \Phi_1 = J(\vartheta_2 - \vartheta_1)(c_p - S).$$

Während die Aenderung der Energie nur von der Temperaturänderung abhängt, ist die Aenderung der thermodynamischen Potentiale auch durch den augenblicklichen Entropieinhalt des Gases bestimmt.

Für sehr kleine adiabatische Aenderungen hat man

22_1)
$$(d\,U) = C(d\,\vartheta),$$
$$(d\,F) = J(c_v - S)(d\,\vartheta),$$
$$(d\,\Phi) = J(c_p - S)(d\,\vartheta),$$

woraus noch folgt

22_2)
$$\frac{(d\,(\Phi - F))}{J(d\,\vartheta)} = c_p - c_v,$$

oder

22_3)
$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial\,(p\,v)}{J\partial\,\vartheta}\right)_S.$$

Es ist schade, dass adiabatische Experimente so sehr schwer mit einiger Sicherheit auszuführen sind, sonst würden sie vorzüglich geeignet sein, uns mit allen wünschenswerthen thermodynamischen Daten zu versehen.

Zweitens handele es sich um isenergische (isodynamische) Vorgänge. Wir haben dann

$$d\,U = 0, \quad U = Const.$$

Da $U - U_i^{0} = C\vartheta$ ist, so ist hiernach auch

23) $$d\vartheta = 0, \quad \vartheta = Const.$$

Bei idealen Gasen sind isenergische Vorgänge stets auch isothermisch.

Im Allgemeinen müssen, wie S. 94 bemerkt ist, bei allen isenergischen Vorgängen Temperatur, Druck und Volumen sich ändern. Die idealen Gase bilden den dort erwähnten Ausnahmefall, da für sie U nur Function von ϑ ist.

Hiernach haben wir für solche Vorgänge

24₁) $$pv = Const = R\vartheta_1$$

oder

24₂) $$p_2 v_2 = p_1 v_1,$$

indem mit ϑ_1 die während des Vorganges herrschende Temperatur bezeichnet wird, und es ist

25) $$J\,dQ = p\,dv = dW,$$

die ganze zugeführte Wärme wird zur Arbeitsleistung verwandt. Zugleich ergiebt diese Arbeit

26) $$W = \int dW = \int p\,dv = \int R\vartheta_1 \frac{dv}{v} = R\vartheta_1(\log v_2 - \log v_1),$$

somit die zugeführte Wärme

27) $$Q = \frac{R\vartheta_1}{J}(\log v_2 - \log v_1).$$

Aus der für diesen Fall geltenden Gleichung

$$J\vartheta_1\,dS = p\,dv$$

findet man weiter

28) $$J(S_2 - S_1) = R(\log v_2 - \log v_1) = R(\log p_1 - \log p_2).$$

Die Vergleichung mit 26) lehrt, dass

29) $$S_2 - S_1 = \frac{W}{J\vartheta_1} = \frac{Q}{\vartheta_1}$$

ist. [illegible] mechanisch **gemessen, ist** [illegible] **geleisteten Ar-**[illegible] **Temperatur während** [illegible] **gemessen gleich der** [illegible] **Temperatur zu-**[illegible] **Temperatur.**

[illegible] **Energieänderungen durch** [illegible] **wie isenergische** (in [illegible] **Einschliessen der** [illegible]

$$30)\quad \begin{aligned} &[dS] = \frac{1}{J\vartheta_0}[dW] = \frac{[dQ]}{\vartheta_0} = R\frac{[dv]}{v} = -R\frac{[dp]}{p} \\ &[dp] = -\frac{R\vartheta_0}{v^2}[dv] = -\frac{p}{v}[dv]. \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung besagt das Nämliche wie die unter 6) in Abschnitt 29 angegebene Gleichung für $\left(\frac{\vartheta p}{\partial v}\right)_\vartheta$, was ja auch sein muss, da es sich in beiden Fällen um isothermische Aenderungen handelt.

Für die thermodynamischen Potentiale haben wir

$$31_1)\quad F_2 - F_1 = -J\vartheta_0(S_2 - S_1) = -JQ = \Phi_2 - \Phi_1,$$

also auch

$$31_2)\quad [dF] = -[dW] = -[JdQ] = [d\Phi].$$

Die Aenderung der thermodynamischen Potentiale ist nur abhängig von der isothermischen Arbeit, unabhängig von dem Zustande des Körpers und für alle Gase gleich der zugeführten Arbeit oder entzogenen Wärme.

Wir können übliche Bezeichnungsweisen benutzend auch schreiben

$$32_1)\quad \left(\frac{\partial F}{\partial W}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial W}\right)_\vartheta = -1$$

und überhaupt

$$32_2)\quad \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_\vartheta,$$

wo x irgend eine der Variabeln ist.

Da für ideale Gase ist

$$F = \vartheta\left[c_v - J\left(S_0 + \frac{1}{J}\log \vartheta^C v^R\right)\right],$$

$$\Phi = \vartheta\left[c_p - J\left(S_0 + \frac{1}{J}\log \vartheta^C v^R\right)\right],$$

so kann man mit Hülfe der Gleichung unter 26), indem man für x z. B. v oder p setzt, alle voraufgehenden Gleichungen ableiten. Dieses und in welchem Verhältnisse das zu der Theorie im Eingange des Abschnittes 17 steht, zu ermitteln, darf ich dem Leser überlassen.

Die wissenswerthen specifischen und anderen Wärmen zu bestimmen, sind isenergische Experimente bei idealen Gasen nicht geeignet, weil sie zugleich isothermisch sind, worüber das S. 105 Gesagte zu vergleichen ist.

Der dritte Fall sei

$$dW = 0.$$

Der Vorgang sei also ein anergischer, den Unterfall, dass zugleich $p = 0$ ist, also der Vorgang auch apiestisch ist, müssen wir hier aus-

schliessen, weil dann entweder auch $\vartheta = 0$ sein müsste oder v unbestimmt wäre, was alles physikalisch keinen Werth hat. Also ist

33) $$dv = 0, \quad v = Const,$$

somit der Vorgang zugleich isometrisch. Wir haben dann

34_1) $$\frac{p}{\vartheta} = Const = \frac{R}{v_0}, \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2},$$

34_2) $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{R}{v_0},$$

wenn v_0 das Volumen während des Vorganges ist.

Ist für ein zweites Gas p und ϑ ebenso gross, so muss das Anfangsvolumen v_0' der Gleichung entsprechen

$$\frac{R'}{v_0'} = \frac{R}{v_0};$$

also

35) $$\frac{v_0'}{v_0} = \frac{m}{m'}.$$

Die Volumina stehen alsdann im umgekehrten Verhältnisse der Molekulargewichte.

Ausserdem folgt:

Alle Gase, die von gleichem Drucke und gleicher Temperatur ausgehen und bei gleicher Temperatur enden, erfahren bei isometrischen Vorgängen gleiche Spannungsänderung.

Die in einem isometrischen Processe zugeführte Wärme geht ganz in fühlbare über und ist

36) $$Q = c_v(\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

oder auch gleich der Energievermehrung

37) $$JQ = (U_2 - U_1).$$

Die folgenden Gleichungen ergeben

38) $$J(S_2 - S_1) = C(log\,\vartheta_2 - log\,\vartheta_1) = C(log\,p_2 - log\,p_1),$$

39) $$\frac{F_2}{\vartheta_2} - \frac{F_1}{\vartheta_1} = \frac{\Phi_2}{\vartheta_2} - \frac{\Phi_1}{\vartheta_1} = C(log\,\vartheta_2 - log\,\vartheta_1) = S_2 - S_1.$$

Für sehr kleine isometrische Aenderungen wird, indem Winkelklammern diese Aenderungen symbolisiren,

40) $$J < dS > = C\frac{< d\vartheta >}{\vartheta},$$

41) $$< d\left(\frac{F}{\vartheta}\right) > = < d\left(\frac{\Phi}{\vartheta}\right) > = C\frac{< d\vartheta >}{\vartheta} = J < dS >.$$

Viertens für isopiestische Vorgänge ist

42) $$dp = 0, \quad p = Const = p_0,$$

43_1) $$\frac{v}{\vartheta} = \frac{R}{p_0} = Const, \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2},$$

43_2) $$\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{R}{p_0}.$$

Wir schliessen wieder:

Gehen Gase von gleichem Volumen und gleicher Temperatur aus, so stehen ihre Anfangsdrucke im umgekehrten Verhältnisse der Molekulargewichte

44) $$\frac{p_0'}{p_0} = \frac{m}{m'};$$

enden sie bei gleicher Temperatur, so ist die Volumenzunahme bei allen gleich.

Die Arbeit ist

45) $$W = p_0 (v_2 - v_1),$$

also gleich dem Drucke multiplicirt mit der Volumenänderung. Endlich ist

46) $$Q = c_p (\vartheta_2 - \vartheta_1) = \frac{R}{p_0} c_p (v_2 - v_1),$$

eine Gleichung, sehr geeignet zur experimentellen Ermittelung von c_p, da es nicht schwer ist, Drucke gut constant zu halten und Volumina oder Temperaturen zu messen. Die folgenden Gleichungen darf ich ohne Commentar geben. Es ist

$$U_2 - U_1 = C(\vartheta_2 - \vartheta_1) = J c_v (\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

$$J(S_2 - S_1) = (C + R)(log\, v_2 - log\, v_1) = (C + R)(log\, \vartheta_2 - log\, \vartheta_1)$$
$$= J c_p \, log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1},$$

$$\frac{F_2}{\vartheta_2} - \frac{F_1}{\vartheta_1} = \frac{\Phi_2}{\vartheta_2} - \frac{\Phi_1}{\vartheta_1} = c_p \, log \frac{v_2}{v_1} = c_p \, log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = S_2 - S_1.$$

Wenn wir ein Gas von denselben Werthen für p, v, ϑ aus einmal einen isopiestischen, dann einen isometrischen Vorgang durchmachen lassen und beide Male bei derselben Temperatur enden, so haben wir

$$v - v_0 = \frac{R}{p_0} (\vartheta - \vartheta_0),$$

$$p - p_0 = \frac{R}{v_0} (\vartheta - \vartheta_0),$$

also

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{p - p_0}{p_0}.$$

Die Volumenänderung eines idealen Gases im Verhältnisse zur Volumeneinheit unter constantem Drucke

ist die [illegible] Temperaturdifferenz gleich der Druckänderung im Verhältnisse zur Druckeinheit bei constantem Volumen.

[illegible] Missverständnisse ausgeschlossen sein dürften:

Bei [illegible] idealen Gasen sind Ausdehnungscoëfficient und Spannungscoëfficient einander gleich und alle idealen Gase haben denselben Ausdehnungscoëfficienten und Spannungscoëfficienten.

15. Diffusion der Gase.

Gase, die nicht von einander durch Wände abgeschlossen sind, können, wie die Erfahrung lehrt, selbst dann nicht neben einander getrennt bestehen, wenn sie im Uebrigen völlig gleichen Druck und gleiche Temperatur haben, sie bewegen sich vielmehr in einander, bis sie ein homogenes Gemisch bilden. Dabei ändern sich ihre Eigendrucke und Eigendichten und gehen in die Drucke und Dichten über, welche dem Raume entsprechen, den das Gemisch einnimmt. Immer aber bleibt, wie gleichfalls die Erfahrung erwiesen, der Gesammtdruck, den die Gase zusammen ausüben, der nämliche und ebenso bleibt die Temperatur ungeändert. Man bezeichnet diesen Vorgang als die Diffusion der Gase. Er ist ein [illegible] für das Gesammtgemisch.

Sind in irgend einem Stadium des Vorganges die Partialdrucke der Gase $p_1, p_2, \ldots$ [illegible] die Molekelzahlen in der Volumeneinheit $n_1, n_2, \ldots$ [illegible], so bleibt, wie sich auch die p_i und n_i ändern mögen:

$$[illegible] = [illegible] + [illegible] + \cdots + p_\nu$$

$$[illegible] = [illegible] + n_2 + \cdots + n_\nu$$

und ebenso ϑ stets ungeändert.

Im Beginne des Vorganges seien alle Gase von einander getrennt und mögen unter gleichem Drucke [illegible] stehen und gleiche Temperatur haben. Dann ist die Entropie eines der Gase, dessen Masse M_i, dessen [illegible] [illegible] ist, nach Gleichung [illegible] im Abschnitt 31

$$[illegible] = [illegible] - n_i S_i - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{n_i} [illegible]$$

[illegible]

$$[illegible] = \sum [illegible] - n_i S_i - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{n_i} [illegible]$$

[illegible] Diffusion aber haben wir [illegible] Gase sich geändert.

[illegible]

$$2)\quad (MS)' = \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} \Big(k_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_{\mathfrak{a}} S_0^{(\mathfrak{a})} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_{\mathfrak{a}}} - \frac{\overline{R}}{J} \log c_{\mathfrak{a}} \Big),$$

woselbst

$$c_{\mathfrak{a}} = \frac{n_{\mathfrak{a}}}{n}$$

ist. Also ergiebt sich

$$3_1)\quad (MS)' - M(S)_{,} = -\frac{\overline{R}}{J} \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} \log c_{\mathfrak{a}}.$$

Nun sind alle $c_{\mathfrak{a}}$ echte Brüche, also sind ihre Logarithmen sämmtlich negativ, somit wird

$$4)\quad (MS)' > (MS),$$

das heisst:

Bei Diffusionsvorgängen wächst die Entropie des Gemisches ständig, bis die Diffusion beendet ist.

Das war zu erwarten, denn Zustände, deren Entropie kleiner ist als sie sein könnte, können sich nur durch Zwang halten, lässt man der Natur freien Lauf, so wandeln sie so lange, bis die Entropie ein Maximum erreicht hat. Wir haben hier eine vollständige Bestätigung des Princips vom Maximum der Entropie.

Wenn die Diffusion beendet ist, haben wir für die ganze Aenderung der Entropie wie oben

$$5_1)\quad \Delta(MS) = -\frac{\overline{R}}{J} \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} \log c_{\mathfrak{a}}.$$

Ist das Volumen des Gasgemisches V, so ist (Seite 198)

$$N_{\mathfrak{a}} = V n_{\mathfrak{a}} = \frac{M_{\mathfrak{a}}}{m_{\mathfrak{a}}},$$

somit

$$5_2)\quad \Delta(MS) = -\frac{\overline{R}}{J} \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} \frac{M_{\mathfrak{a}}}{m_{\mathfrak{a}}} \log c_{\mathfrak{a}}.$$

Die Entropieänderung steht also im verkehrten Verhältnisse zu den Molekulargewichten unter sonst gleichen Umständen; bei gleichen Massen der Componenten ist sie um so grösser, je kleiner diese Molekulargewichte, je weniger dicht die Gase sind.

Hält man sich an die Darstellung 5_1), so ist die Entropieänderung nur eine Function der Molekelzahlen und bei gegebenen Molekelzahlen unabhängig von der Natur der Gase.

Als beendet ist die Diffusion erst dann zu betrachten, wenn überall gleicher Gesammtdruck und gleiche Durchschnittsdichte herrscht, sonst

hat die Entropie ihr Maximum noch nicht erreicht. Uebrigens ist der Vorgang der Diffusion selbst ein äusserst langsamer.

Da ein Gasgemisch eine grössere Entropie besitzt als seine einzelnen Componenten unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur in getrenntem Zustande, so ist der Vorgang der Diffusion nicht umkehrbar.

Wir berechnen noch die Arbeit, welche bei der Diffusion durch die Ausdehnung, welche alle Gase dabei nothwendig erfahren, von diesen Gasen insgesammt geleistet wird.

So lange die Gase getrennt sind, ist das Volumen V_a jedes derselben gegeben durch

$$V_a = \frac{M_a R_a \vartheta}{p}.$$

Am Ende ist dieses Volumen

$$V = \frac{M_a R_a \vartheta}{p_a}.$$

Die Arbeit geschieht unter steter Aenderung des Druckes und des Volumens, also ist sie für jedes Gas

$$W_a = p \frac{M_a R_a \vartheta}{p} - p_a V.$$

Für alle Gase zusammen beträgt sie hiernach

$$W = \vartheta \sum_{a=1}^{a=i} M_a R_a - V \sum p_a.$$

Dieses ist aber gleich Null, weil $\sum p_a = p$, $pV = MR\vartheta$ und $MR = \sum M_a R_a$ ist (Seite 198). Aeussere Arbeit wird überhaupt nicht geleistet, folglich ist die Aenderung aller Energieen zusammen Null, also muss auch die Wärmeänderung Null sein; das heisst:

Diffusionsvorgänge sind adiabatisch, Wärme wird weder aufgenommen noch abgegeben. Dass sie nicht auch isentropisch sind, liegt daran, dass sie sich, wie bemerkt, nicht umkehren lassen, denn nur umkehrbare adiabatische Processe sind auch isentropisch.

Den eigentlichen Vorgang bei der Diffusion der Gase werden wir später kennen lernen.

36. Chemische Umsetzungen in Gasen.

Wir gehen zu einer anderen Erscheinung über, welche bei Gasen (und überhaupt bei Körpern) beobachtet wird, zu ihrer selbstthätigen chemischen Umsetzung, welche mit Zersetzungen und Bindungen verbunden sein kann. Diese Umsetzung der Molekeln findet, wie wir annehm[illegible], unter allen Umständen statt, sie steigert

sich jedoch mit wachsender Temperatur. Werden die Umsetzungsproducte am Entweichen verhindert, so stellt sich bei jeder Temperatur zuletzt ein Gleichgewicht in der Weise her, dass die Zersetzungen und Bindungen entweder ganz aufhören oder einander compensiren, so dass jene diesen gleich kommen. Jeder Temperatur und jedem Drucke entspricht hiernach ein bestimmter Grad der Umsetzung, der sich nicht ändert, wenn nicht die Temperatur geändert wird oder wenn nicht in irgend einer Weise für Fortschaffung der dissociirten Theile gesorgt wird.

Nicht immer sind im Ergebnisse Zersetzungsproducte zugleich mit Bindungsproducten vorhanden. Oft gehen entweder nur Zersetzungen oder nur Bindungen vor sich, wenigstens dem Anschein nach. So beispielsweise, wenn Untersalpetersäuregas sich selbst überlassen ist, findet eine Zersetzung statt. Das Gas zersetzt sich in NO_2 und NO_2. Bereits bei 27° C. ist unter gewöhnlichem Drucke ein Fünftel der Molekeln zersetzt; bei etwa 58° C. ist es schon die Hälfte, bei 150° C. giebt es kaum noch unzersetzte Molekeln. Aehnlich verhält sich die Salpetersäure, bei 90° C. sind etwa 10 Procent zersetzt, bei 190° C. ist es die Hälfte, bei 300° C. etwa sind alle Molekeln zersetzt.

Dass ein Gas bei bestimmter Temperatur, wenn es absolut isolirt ist, chemisch in ein gewisses Gleichgewicht kommt, erhellt besonders aus der Thatsache, dass seine Dichte sich dann nicht ändert, indessen ist dieses Kriterium nicht immer maassgebend.

Die Theorie der chemischen Umsetzungen ist nicht ganz leicht. Kinetisch wird die Umsetzung dadurch erklärt, dass auch die Atome in den Molekeln eigene Bewegungen haben, welche sich mit der Temperatur steigern. Werden diese Bewegungen zu stark, so überwinden sie die chemische Affinität und die Atome oder Atomcomplexe fliegen aus den Molekeln heraus, die Molekel zerfällt. Das kann in einzelnen Molekeln auch dann der Fall sein, wenn durch die Zusammenstösse zu starke Erschütterungen der Atome in der Molekel entstehen. Also Erschütterungen bei den Molekularstössen und durch Wärmezufuhr gesteigerte Bewegung der Atome sind die Ursachen für Zersetzung. Gerathen andererseits mit geringer Geschwindigkeit (in Gasen sollen ja alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sein) begabte Atomcomplexe an einander, so kann die chemische Affinität überwiegen und die Complexe bleiben bei einander, sie bilden eine Molekel, oder den Theil einer solchen, dadurch entstehen die chemischen Bindungen. Nach dieser Theorie giebt es eigentlich chemisch keine bestimmt definirte Gase (und auch keine Flüssigkeiten, wie hinzugefügt werden kann), sondern wie man nur von einer mittleren Geschwindigkeit der Molekeln sprechen kann, so darf man auch nur von einer mittleren chemischen Zusammensetzung derselben reden. Doch wie jene mittlere Geschwindigkeit bereits in für uns kaum wahrnehmbaren Theilen eines Gases herrscht, so auch die mittlere chemische Zusammensetzung. Je

weiter die Umsetzung fortschreitet, desto mehr ändert sich diese mittlere chemische Zusammensetzung.

Hier haben wir es mit der Thermodynamik der chemischen Umsetzungen zu thun.

Wir betrachten wieder nicht den Vorgang selbst, sondern, welche Bedingungen zu erfüllen sind, damit, nachdem derselbe gewaltet hat, Gleichgewicht wieder eintritt. Da bei der chemischen Umsetzung es sich um Aenderungen in den Molekeln handelt, denken wir uns den Zustand eines Gasgemisches dadurch virtuell variirt, dass die Molekelzahl eine Aenderung erfährt, Druck und Temperatur aber constant bleiben. Die Gleichgewichtsgleichung ist dann nach 38′) in Abschnitt 18

$$1) \qquad \delta\Phi = 0, \qquad \delta p = \delta\vartheta = 0.$$

Es ist aber Φ (hier $M\Phi$) nach Gleichung 26) in Abschnitt 31 gleich

$$2_1) \qquad M\Phi = J\vartheta \sum N_a \left[k_v^{(a)}(1 - \log\vartheta) - \frac{\bar{R}}{J}\log\frac{\vartheta}{p} - m_a\, S_0^{(a)} - \frac{\bar{R}}{J}\left(\log\frac{\bar{R}}{m_a} - \log c_a\right) + \frac{\bar{R}}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right].$$

Die Molekulargewichte sollen dabei durchschnittlich nicht variiren, d. h. die Gase sollen jedes in seiner **Zusammensetzung** erhalten bleiben; nur ihre Mengen sollen sich ändern, indem z. B. ein Gas sich zum Theil zu zwei anderen Gasen zersetzt und so Molekeln abgiebt, die anderen der Gase zu Gute kommen können, während es selbst in geringerer Molekelzahl erhalten bleibt. Alsdann ist für die Variation alles constant bis auf die Grössen N_a und c_a. Setzen wir daher

$$3) \qquad k_v^{(a)}(1 - \log\vartheta) - \frac{\bar{R}}{J}\log\frac{\vartheta}{p} - m_a\, S_0^{(a)} - \frac{\bar{R}}{J}\left(\log\frac{\bar{R}}{m_a}\right) + \frac{\bar{R}}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta} = \varphi_a.$$

so dass

$$2_2) \qquad M\Phi = J\vartheta \sum_{a=1}^{a=i} N_a\left(\varphi_a + \frac{\bar{R}}{J}\log c_a\right)$$

wird, so giebt die Gleichgewichtsbedingung

$$3_1) \qquad 0 = \sum_{a=1}^{a=i}\left(\varphi_a + \frac{\bar{R}}{J}\log c_a\right)\delta N_a + \sum_{a=1}^{a=i} N_a\frac{\bar{R}}{J}\,\delta\log c_a.$$

Das zweite Glied ist aber gleich Null, denn beispielsweise ist

[illegible] $= \log N_1 - \log N,$

weil $N_1 =$ [illegible] $N =$ [illegible] ist, also

$$\delta \log c_a = \frac{\delta N_a}{N_a} - \frac{\delta N}{N},$$

somit

$$N_a \delta \log c_a = \delta N_a - N_a \frac{\delta N}{N}$$

und

$$4)\quad \sum N_a \delta \log c_a = \sum \delta N_a - \frac{\delta N}{N} \sum N_a = \delta N - \frac{\delta N}{N} N = 0.$$

Es bleibt hiernach allein

$$3_2)\quad \sum_{a=1}^{a=i} \left(\varphi_a + \frac{\overline{R}}{J} \log c_a\right) \delta N_a = 0.$$

Einen allgemeinen Satz können wir hieraus sofort ableiten. Ist für irgend ein Gas a das $\delta N_a = 0$, so fällt das auf dieses Gas sich beziehende Glied aus der Gleichung heraus, der Anwesenheit des Gases ist nur Rechnung zu tragen bei Ableitung der Concentrationen c_a, woselbst auch die Molekelzahl dieses Gases vertreten ist. Also:

Gase, welche selbst weder Vermehrung noch Verminderung der Molekelzahl erfahren, haben keinen anderen Einfluss auf den Vorgang der chemischen Umsetzung, als dass sie die Concentrationen der anderen Gase mitbestimmen; im Uebrigen können sie beliebige Temperatur und beliebigen Druck aufweisen.

Ferner folgt:

Das Gleichgewicht ist unabhängig von den Massen selbst, mit welchen die Gase bei der Umsetzung betheiligt sind.

Das Weitere hängt zunächst von den Grössen φ_a ab. Diese Grössen bestehen aus einem Theile, nämlich

$$-\frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - \frac{\overline{R}}{J} \log \overline{R} + \frac{\overline{R}}{J} = \frac{\overline{R}}{J}\left(1 - \log \frac{\overline{R}\vartheta}{p}\right),$$

welcher allein von Druck und Temperatur abhängt und im Uebrigen nur die für alle Gase gleiche Constante $\overline{R}$ enthält.

Der zweite Theil

$$-m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log m_a + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}$$

ist abhängig vom Molekulargewicht und dem Ausgangswerthe für die Entropie und Energie, endlich noch von der Temperatur, dagegen unabhängig vom Drucke.

Der dritte Theil endlich

$$k_v^{(a)}(1 - \log \vartheta)$$

ist allein eine Function der Temperatur. Da innerhalb ganzer Gruppen von Gasen $k_v^{(z)}$ die molekulare specifische Wärme für constantes Volumen für alle Gase den nämlichen Werth hat (z. B. für zweiatomige Gase, ebenso für dreiatomige), so ist dieser Theil von φ_z innerhalb ganzer Gruppen von Gasen überhaupt von der Natur dieser Gase unabhängig.

Nach alledem haben wir als allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$5_3)\quad \frac{\overline{R}}{J}\left(1-\log\frac{\overline{R}\,\vartheta}{p}\right)\delta N-(1-\log\vartheta)\sum_{z=1}^{z=i}k_v^{(z)}\,\delta N_z$$
$$-\sum_{z=1}^{z=i}\left(\frac{\overline{R}}{J}\log m_z-S_z^{(z)}m_z\right)\delta N_z-\frac{1}{J\vartheta}\sum_{z=1}^{z=i}m_z\,C_z^{(z)}\,\delta N_z$$
$$-\frac{\overline{R}}{J}\sum_{z=1}^{z=i}\log c_z\,\delta N_z=0$$

und innerhalb ganzer Gruppen von Gasen

$$5_4)\quad \left[\frac{\overline{R}}{J}\left(1-\log\frac{\overline{R}\,\vartheta}{p}\right)-k_v^{(z)}(1-\log\vartheta)\right]\delta N-\sum_{z=1}^{z=i}\left(\frac{\overline{R}}{J}\log m_z\right.$$
$$\left.-S_z^{(z)}m_z\right)\delta N_z-\frac{1}{J\vartheta}\sum_{z=1}^{z=i}m_z\,C_z^{(z)}\,\delta N_z-\frac{\overline{R}}{J}\sum_{z=1}^{z=i}\log c_z\,\delta N_z=0.$$

Das Gleichgewicht hängt hiernach ab von der Zunahme oder Abnahme der Molekeln insgesammt, sowie von der Zunahme oder Abnahme der Molekeln in den einzelnen Gasen.

Die Aenderung der Molekelzahlen muss einer Bedingung unter allen Umständen genügen, wenn anders alle Bestandtheile der Gase beisammen gehalten werden. Nämlich es muss die Gesammtänderung aller Massen zusammen Null sein. Also

$$5_5)\quad \sum_{z=1}^{z=i}\delta M_z=0,$$

oder da $M_z=N_z m_z$ ist

$$5_6)\quad \sum_{z=1}^{z=i}m_z\,\delta N_z=0.$$

Es giebt nun ferner Gase, bei welchen eine Zunahme oder Abnahme der Molekelzahl insgesammt auch nicht stattfindet. Es sind dieses die sogenannten Gase ohne Condensation, das heisst diejenigen Gase, bei welchen chemische Umsetzungen ohne jede Aenderung des Gesammtvolumens stattfinden, dahin gehören z. B. Stickoxyd, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. f. Nennt man das Volumen eines solchen Gases bei der Temperatur ϑ und unter dem Drucke p gleich V, so wäre hiernach für Gase ohne Condensation

$$6)\quad \delta V \ldots \delta N \ldots [illegible] \ldots \sum \delta N_z = 0$$

Nun ist aber allgemein

$$V_a = \frac{M_a}{p} R_a \vartheta = N_a m_a R_a \frac{\vartheta}{p} = N_a \overline{R} \frac{\vartheta}{p},$$

also

$$\delta V_a = \delta N_a \left(\overline{R} \frac{\vartheta}{p}\right),$$

somit

$$\overline{R} \frac{\vartheta}{p} \sum \delta N_a = \frac{R \vartheta}{p} \delta N = 0$$

oder

6$_2$) $$\delta N = 0.$$

Für Gase ohne Condensation ist also weiter die Gleichgewichtsbedingung

7) $$(1 - \log \vartheta) \sum_{a=1}^{a=i} k_v^{(a)} \delta N_a - \sum_{a=1}^{a=i} m_a S_0^{(a)} \delta N_a + \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} \log m_a \delta N_a$$
$$+ \frac{1}{J\vartheta} \sum_{a=1}^{a=i} m_a U_i^{(a)} \delta N_a + \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} \log c_a \delta N_a = 0.$$

Zunächst ergiebt sich hieraus der Satz:

Herrscht in einem Gassysteme ohne Condensation überall gleicher Gesammtdruck und gleiche Temperatur, so ist das chemische Gleichgewicht nur von der Temperatur, nicht von diesem Gesammtdrucke abhängig.

Dieser wichtige Satz ist durch die Erfahrung bestätigt. Und weiter folgt für ganze Gruppen von Gasen

$$\sum_{a=1}^{a=i} \left(\frac{\overline{R}}{J} \log m_a - m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log c_a + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right) \delta N_a = 0.$$

Für ganze Gruppen von Gasen ohne Condensation (namentlich für die Gruppe der zweiatomigen Gase) ist das chemische Gleichgewicht nur in so weit abhängig von der Temperatur, als die innere Energie im absoluten Nullpunkte für die verschiedenen Gase verschieden ist.

Darf man, weil ein Theil der inneren Energie auf Molekulargewicht bezogen, nämlich $J m_a c_v^{(a)} \vartheta$, für Gruppen von Gasen gleich ist, annehmen, dass dieses auch vom zweiten Theile $U_i^{(a)} m_a$ gilt, so ist das chemische Gleichgewicht von der Temperatur überhaupt unabhängig.

Dieser Satz kann mit gewisser Annäherung sogar auf alle Gase überhaupt ausgedehnt werden, da k_v überhaupt nur wenig von der Natur der Gase abhängig ist.

Im Uebrigen hängt das Gleichgewicht noch ab von den Molekulargewichten der Gase und deren Concentration, so wie von den Ausgangswerthen für die Entropie, die natürlich bei allen Gasen nach demselben Princip gewählt sein müssen. Endlich folgt noch, da $\log c_i = \log N_i - \log N$ ist, für Gase ohne Condensation und mit gleicher Molekularwärme

$$8)\quad \sum_{i}^{i}\left(\frac{\overline{R}}{J}\log m_i - m_i S_0^{(i)} + \frac{\overline{R}}{J}\log N_i - m_i\frac{C_i^{(i)}}{J\vartheta}\right)\delta N_i = 0.$$

Bei Gasen ohne Condensation ist die Gegenwart solcher Gase, welche weder Vermehrung noch Verminderung der Molekelzahl erfahren, für das Gleichgewicht ganz ohne Einfluss, und zwar unabhängig davon, ob ihre Molekularwärme der der anderen Gase gleich ist oder nicht.

Die Gleichgewichtsbedingung hängt von den Verhältnissen der δN_a zu einander ab; da solche Verhältnisse $n - 1$ vorhanden sind, müssen bei Gasen ohne Condensation ausser den allgemeinen Bedingungen unter 5) und 6) noch $a - 4$, bei solchen mit Condensation ausser der unter 5) noch $a - 3$ Bedingungsgleichungen gegeben sein, um diese Verhältnisszahlen zu ermitteln. Uebrigens kann man die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für die Rechnung bequemer schreiben

$$3_5)\quad \sum_{a=1}^{a=i}\frac{1}{m_a}\left(\varphi_a + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a\right)\delta M_a = 0,$$

woselbst die M_a die Partialmassen sind und die Bedingungsgleichung für Gase ohne Condensation geht über in

$$6_3)\quad \sum_{a=1}^{a=i}\frac{\delta M_a}{m_a} = 0.$$

Die Aenderung der Entropie im gleichen virtuellen Vorgang beträgt, indem

$$9)\quad k_v^{(a)}\log\vartheta + \frac{\overline{R}}{J}\log\frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J}\log\frac{\overline{R}}{m_a} = \psi_a$$

gesetzt wird

$$10_1)\quad \delta(MS) = \sum_{a=1}^{a=i}\left(\psi_a - \frac{\overline{R}}{J}\log c_a\right)\delta N_a,$$

weil wiederum allgemein

$$\sum N_a\,\delta\log c_a = 0$$

ist.

Für Gase ohne Condensation und für Gruppen, innerhalb deren $k_v^{(a)}$ für alle Gase gleich ist, wird hieraus

$$10_2)\quad \delta(MS) = \sum_{a=1}^{a=i}\left(m_a S_0^{(a)} - \frac{\overline{R}}{J}\log m_a - \frac{\overline{R}}{J}\log c_a\right)\delta N_a.$$

Die Entropieänderung ist also für solche Gase von Druck und Temperatur unabhängig und nur bestimmt von der Natur der Gase und ihrer Concentration.

Da eine Vergleichung der Functionen φ_a und ψ_a ergiebt

$$11)\quad \varphi_a + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a = k_v^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta} - \psi_a + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a,$$

so geht die Gleichung für $\delta(MS)$ in Folge der Gleichgewichtsbedingung über in

$$10_3)\quad \delta(MS) = \sum_{a=1}^{a=i}\left(k_v^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right)\delta N_a$$

und in den mehrfach bezeichneten Fällen in

$$10_4)\quad \delta(MS) = \frac{1}{J\vartheta}\sum_{a=1}^{a=i} m_a U_i^{(a)}\delta N_a = \frac{1}{J\vartheta}\sum_{a=1}^{a=i} U_i^{(a)}\delta M_a.$$

Also:

Die Variation der Entropie ist bei Gasen ohne Condensation und mit gleicher Molekularwärme nur abhängig von der Variation der inneren Energie, und zwar der ganzen inneren Energie, da die Variation des Theiles $\Sigma M_a J c_v^{(a)}$ zufolge der Annahme über $c_v^{(a)}$ gleich Null ist.

Da wir dann haben einerseits

$$13_1)\quad \delta Q = \vartheta\,\delta(MS) = \frac{1}{J}\delta MU$$

und andererseits

$$J\delta Q = \delta MU + \delta W,$$

so folgt für diesen Fall wegen $\delta(MS) = \frac{1}{J\vartheta}\delta(MU)$

$$12)\quad \delta W = 0.$$

Bei Gasen ohne Condensation geschieht die chemische Umsetzung ohne Leistung oder Verbrauch äusserer Arbeit, was vorauszusehen war, weil die Gase sich ohne Condensation umsetzen sollten. Findet Umsetzung mit Condensation statt, ist aber immer noch $k_v^{(a)}$ für die Gase von gleichem Werthe, so haben wir

$$\delta(MS) = \left(k_v + \frac{\overline{R}}{J}\right)\delta N + \frac{\delta(MU)}{J\vartheta},$$

also

$$13_2)\quad \delta Q = \left(k_v + \frac{\overline{R}}{J}\right)\vartheta\,\delta N + \frac{\delta(MU)}{J}$$

und

14₁) $$\delta W = (Jk_v + \overline{R})\vartheta\,\delta N.$$

Bei Gasen mit Condensation ist die bei chemischen Umsetzungen geleistete äussere Arbeit proportional der Aenderung der Gesammtzahl aller Molekeln und der absoluten Temperatur. Beachtet man, dass dieselbe Arbeit auch aus

14₂) $$\delta W = p\sum\delta V$$

berechnet werden kann, so ergiebt sich für die ganze Volumenänderung

15) $$\delta V = (Jk_v + \overline{R})\frac{\vartheta}{p}\,\delta N.$$

Zuletzt erwähne ich noch die Beziehung

16) $$\delta F = 0$$

für Gase ohne Condensation,

17) $$\delta F = -(Jk_v + \overline{R})\vartheta\,\delta N = -\delta W$$

für Gase mit Condensation.

Wir betrachten zunächst allein den Vorgang der selbstthätigen Zersetzung, man nennt diesen Vorgang nach Deville Dissociation. In diesem Falle handelt es sich um ein Gas, welches in einzelne chemische Bestandtheile zerfällt, so z. B. Jodwasserstoff $2HJ$ in H_2 und J_2, Phosphorpentachlorid PCl_5 in PCl_3 und Cl_2. Da bei der Dissociation jede Molekel in andere Molekeln (mit verringerter Atomzahl) zerfällt, so steigt die Molekelzahl an, in Folge dessen wächst das Volumen und nimmt die Dichte ständig ab. Wird das Volumen constant erhalten, so erhöht sich der Druck, den die Gase gegen die Wandungen des Gefässes ausüben, und zwar proportional der Zunahme der Molekelzahl. Das Verhältniss der bereits dissociirten Gasmenge zu der ursprünglich vorhanden gewesenen nennt man den Dissociationsgrad. Gleichgewicht tritt ein, wenn dieser Dissociationsgrad eine gewisse Höhe erreicht hat, welche je vom Drucke und der Temperatur abhängt.

Die Dissociation ist am leichtesten durch Controle der Dichte, letztere auf einen und denselben Druck reducirt, zu studiren. Ist die Dichte des nicht dissociirten Gases μ_0, die des zum Theil schon dissociirten μ, so muss $\mu < \mu_0$ sein. In welchem Verhältnisse μ kleiner ist als μ_0, hängt von dem erreichten Dissociationsgrade ab. Ist N die Zahl der Molekeln des noch nicht dissociirten Gases und γ der Dissociationsgrad, so beträgt die Abnahme der Molekeln dieses Gases nach eingetretener Dissociation γN; zerfällt jede Molekel bei der Dissociation in ν andere Molekeln, so geben diese dissociirten Molekeln $\nu(\gamma N)$ neue Molekeln, also beträgt die Zunahme an Molekeln überhaupt $(\gamma N)(\nu - 1)$, und folglich ist die Gesammtzahl aller Molekeln nach eingetretener Dissociation $N + \gamma N(\nu - 1)$. Hiernach wird

18) $$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1}{1 + \gamma(\nu - 1)},$$

woraus sich umgekehrt der Dissociationsgrad γ berechnet zu

19) $$\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{(\nu - 1)\mu}.$$

Für Gase, die in zwei Gase sich dissociiren, ist $\nu = 2$, für solche, die in drei zerfallen, ist $\nu = 3$, u. s. f.

Wir heben nun das Gas, welches sich dissociirt, von den anderen, seinen Dissociationsproducten, dadurch hervor, dass wir die Symbole für dasselbe unbezeichnet lassen, die der anderen accentuiren. Die Anzahl der Dissociationsproducte sei nun eben ν, dann ist

20_1) $$\delta N\left(\varphi + \frac{\overline{R}}{J} \log c\right) = - \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=\nu} \left(\varphi_{\mathfrak{a}}' + \frac{\overline{R}}{J} \log c_{\mathfrak{a}}'\right) \delta N_{\mathfrak{a}}'$$

oder, indem

$$\delta N_{\mathfrak{a}}' = \nu_{\mathfrak{a}}'$$

gesetzt wird

20_2) $$\left(\varphi + \frac{\overline{R}}{J} \log c\right) \delta N = - \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=\nu} \left(\varphi_{\mathfrak{a}}' + \frac{\overline{R}}{J} \log c_{\mathfrak{a}}'\right) \nu_{\mathfrak{a}}'.$$

Hieraus folgt

$$\delta N \varphi + \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=\nu} \varphi_{\mathfrak{a}}' \nu_{\mathfrak{a}}' + \frac{\overline{R}}{J} \log (c)^{\delta N} = - \frac{\overline{R}}{J} \log (c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \ldots c_\nu'^{\nu_\nu'})$$

oder

21_1) $$(c)^{-\delta N} = c_1'^{+\nu_1'} c_2'^{+\nu_2'} \ldots c_\nu'^{+\nu_\nu'} e^{\frac{J}{\overline{R}}\left(\varphi \delta N + \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=\nu} \varphi_{\mathfrak{a}}' \nu_{\mathfrak{a}}'\right)}.$$

Die Grösse

22) $$e^{-\frac{J}{\overline{R}}\left(\varphi \delta N + \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=\nu} \varphi_{\mathfrak{a}}' \nu_{\mathfrak{a}}'\right)} = K$$

nennt man den Dissociationscoëfficienten. Hiernach wird

21_2) $$K (c)^{-\delta N} = c_1'^{+\nu_1'} c_2'^{+\nu_2'} \ldots c_\nu'^{+\nu_\nu'}.$$

Da δN eine Abnahme an Molekelzahl bedeutet, während die $\delta N_{\mathfrak{a}}'$ Zunahme andeuten, so sind die ν_1', ν_2', ... positive, also die $-\nu_1'$, $-\nu_2'$, ... negative Zahlen.

Wenn mehrere Gase vorhanden sind, welche sich dissociiren und zur Entstehung anderer Gase Veranlassung geben, haben wir genau so

21_3) $$K c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = c_1'^{+\nu_1'} c_2'^{+\nu_2'} \ldots$$

Der Satz, der in dieser allgemeinen Gleichung enthalten ist, in etwas anderer Form, stammt von den skandinavischen Forschern Guldberg und Waage her. Er gilt in der letzten Form allgemein für chemische Umsetzungen.

Das Weitere hängt von der besonderen Art der Dissociation ab. Als Beispiel nehmen wir ein Gas, welches sich in zwei andere Gase dissociirt, und zwar mit Rücksicht auf spätere numerische Anwendung Jodwasserstoffgas. Zwei Theile des zweiatomigen Jodwasserstoffgases geben einen Theil des zweiatomigen Joddampfes und einen Theil des gleichfalls zweiatomigen Wasserstoffes. Also:

$$2\,HJ = J_2 + H_2.$$

Es zersetzen sich sonach immer zwei Molekeln Jodwasserstoff und geben eine Molekel Joddampf und eine Molekel Wasserstoff. Hiernach ist

$$\delta N = -2, \quad \delta N_1' = +1, \quad \delta N_2' = +1$$

und wir erhalten

a) $$\frac{c_1' c_2'}{c^2} = K.$$

Die c aber sind alle in gleicher Weise proportional den Partialdrucken der Gase. Nennen wir diese Partialdrucke p_1, p_1', p_2', so wird hiernach

b) $$\frac{p_1' p_2'}{p_1^2} = K.$$

Ist ferner der Gesammtdruck p, so haben wir noch

c) $$p = p_1 + p_1' + p_2'.$$

Weitere Gleichungen gewinnen wir durch die Bemerkung, dass der Vorgang der Dissociation von Jodwasserstoff ein solcher ohne Condensation ist, und zwar zersetzen sich zwei Volumina Jodwasserstoff zu einem Volumen Wasserstoff und einem Volumen Joddampf. Daher ist jedenfalls

d) $$p_1' = p_2' = p'$$

und

e) $$\left(\frac{p'}{p_1}\right)^2 = K, \quad 2p' + p_1 = p,$$

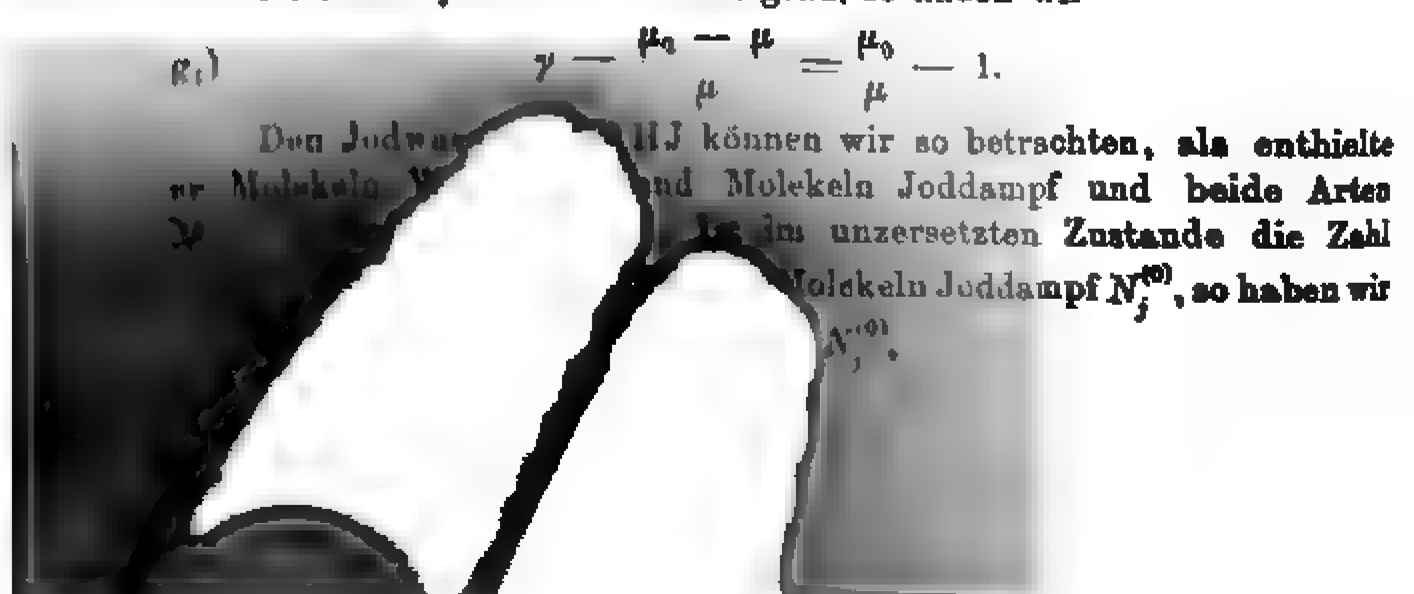
woraus sich die Werthe von p' und p_1 zu

f) $$p' = p\,\frac{\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}, \quad p_1 = p\,\frac{1}{1 + 2\sqrt{K}}$$

ergeben.

Ist ferner γ der Dissociationsgrad, so haben wir

g) $$\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu} = \frac{\mu_0}{\mu} - 1.$$



Den Jodwa[illegible] HJ können wir so betrachten, als enthielte er Molekeln [illegible] und Molekeln Joddampf und beide Arten [illegible] im unzersetzten Zustande die Zahl [illegible] Molekeln Joddampf $N_j^{(0)}$, so haben wir [illegible] $N_j^{(0)}$.

eine Gleichung, die auch für die freien Molekeln gilt. Nennen wir nun N_w die Zahl der freien Molekeln Wasserstoff, N_j die Zahl der freien Molekeln Joddampf und setzen

$$\text{g}_2)\quad \gamma' = \frac{N_w}{N_w^{(0)}} = \frac{N_j}{N_j^{(0)}} = \frac{2 N_w}{\left(N_w^{(0)} + N_j^{(0)}\right)} = \frac{2 N_j}{\left(N_w^{(0)} + N_j^{(0)}\right)},$$

so ist, weil $N_w^{(0)} + N_j^{(0)}$ die Gesammtzahl aller Molekeln überhaupt bedeutet:

$$\text{h)}\qquad p_1' = p\,\frac{\gamma'}{2}, \qquad p_2' = p\,\frac{\gamma'}{2},$$

also wie früher $p_1' = p_2'$, und zugleich wird

$$\text{i)}\qquad p_1 = p\,(1 - \gamma'),$$

somit

$$\text{k)}\qquad \frac{\gamma'^2}{4\,(1-\gamma')^2} = K.$$

Da γ' experimentell bestimmt werden kann, dient diese Gleichung zur Ermittelung des Dissociationscoëfficienten K für die gegebene Temperatur. Da ferner K, wie wir wissen, vom Drucke unabhängig ist, muss es auch γ' sein, was, wie wir sehen werden, der Erfahrung entspricht.

Der Dissociation entgegengesetzt ist die Verbindung der Gase zu Gasen mit zusammengesetzteren Molekeln, die Formeln jedoch bleiben bestehen.

So gelten im vorstehenden Beispiele, wenn Joddampf und Wasserstoff in chemisch äquivalenten Mengen zusammentreten und sich zu Jodwasserstoff vereinigen, alle Gleichungen unverändert, nur dass die Grössen p_1', p_2' sich auf die noch freien Wasserstoff- und Jodmolekeln beziehen, p_1 seine Bedeutung für den schon gebildeten Jodwasserstoff hat.

Auch der Fall, dass die Gase nicht zu chemisch äquivalenten Mengen zusammentreten, findet durch dieselben Gleichungen Erledigung, es ist dann immer eines der Gase im Ueberschuss vorhanden. Auf den Verlauf der Reaction hat es, wie wir wissen, gar keinen Einfluss.

Sei zum Beispiel der Anfangspartialdruck des Wasserstoffes $p_1^{(0)}$, der des Joddampfes nicht (wie er für chemisch äquivalente Mengen erforderlich wäre) diesem gleich, sondern $p_2^{(0)}$, so haben wir, wenn Gleichgewicht herrscht:

$$\text{l)}\qquad p_1' = p_1^{(0)}\gamma', \quad p_2' = p_2^{(0)} - p_1^{(0)}(1-\gamma'),$$

das letztere deshalb, weil der Partialdruck des Joddampfes um denselben Betrag gesunken sein muss, wie der des Wasserstoffes, da von beiden chemisch äquivalente Mengen verschwunden sind, und $p_1^{(0)}(1-\gamma')$ eben den Druckverlust des Wasserstoffes angiebt. Hiernach ist weiter

m₁) $$p_1 = p - p_1' - p_2' = p - p_1^{(0)}\gamma' - p_2^{(0)} + p_1^{(0)}(1-\gamma').$$

Ist im Beginne des Processes Jodwasserstoff nicht vorhanden gewesen, so kann p nur gleich $p_1^{(0)} + p_2^{(0)}$ sein, also wird

m₂) $$p_1 = 2p_1^{(0)}(1-\gamma'),$$

was wiederum selbstverständlich ist, weil das Anwachsen des Druckes des Jodwasserstoffes auf Kosten der Drucke des Joddampfes und des Wasserstoffes geschieht. Wir erhalten aber

n) $$\frac{p_1^{(0)}\gamma'\left(p_2^{(0)} - p_1^{(0)}(1-\gamma')\right)}{4\left(p_1^{(0)}\right)^2(1-\gamma')^2} = K$$

als Gleichung zur Bestimmung von γ', das heisst des noch freien Theiles an Wasserstoff. Die obige Gleichung kann man schreiben:

o) $$\frac{\gamma'\left(\frac{p_2^{(0)}}{p_1^{(0)}} - (1-\gamma')\right)}{4(1-\gamma')^2} = K,$$

woraus erhellt, was auch zu erwarten stand, dass die Reaction nur von dem Verhältnisse der zusammentretenden Gase abhängt.

Wann das Gleichgewicht eintritt, hängt von dem Werthe von K ab, das heisst also auch von der Temperatur.

Als Beispiel für eine Dissociation mit Volumenänderung nehmen wir Stickstofftetroxyd, N_2O_4. Die Zersetzung geschieht so, dass ein Theil Stickstofftetroxyd zwei Theile Stickstoffdioxyd giebt, also

$$N_2O_4 = NO_2 + NO_2.$$

Hier tritt also Dilatation ein. Wir haben jedoch

$$\delta N = 1, \quad \delta N_1 = 1, \quad \delta N_2 = 1,$$

somit

p₁) $$\frac{p_1' p_2'}{p_1} = K.$$

Sind die Gase NO_2 vorher nicht vorhanden gewesen, so muss

$$p_1' = p_2' = p'$$

sein, da die Dissociationsproducte völlig gleich sind, also wird

p₂) $$p'^2 = K p_1$$

und da

$$p = p_1 + p'$$

ist, erhalten wir

$$(p - p_1)^2 = K p_1,$$

p₃) $$p_1 = p\left\{1 + \frac{K}{2p} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{K}{2p}\right)^2 - 1}\right\},$$

$$p' = -p\left\{\frac{K}{2p} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{K}{2p}\right)^2 - 1}\right\}.$$

Die Gleichung für p' zeigt, dass nur der negative Werth der Wurzel genommen werden darf, was auch nur für p_1 einen Sinn hat.

Für diesen Fall wollen wir auch die Dichte des Gemisches ermitteln. Diese ist zufolge 19) in irgend einem Stadium gegeben durch die Gleichung

$$\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu},$$

weil $\nu = 2$ ist. Die Anzahl der unzersetzten Molekeln verhält sich zu der aller zersetzten vorhandenen wie $1 - \gamma$ zu 2γ, also muss auch sein

$$\frac{p_1}{p'} = \frac{1-\gamma}{2\gamma},$$

somit

$$p_1 = p\,\frac{1-\gamma}{1+\gamma}, \quad p' = p\,\frac{2\gamma}{1+\gamma}$$

und

q₁) $$K = p\,\frac{4\gamma^2}{1-\gamma^2}.$$

Setzt man hierin den Werth von $\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu}$ ein, so resultirt die von Nernst als Dissociationsisotherme bezeichnete Beziehung

q₂) $$\frac{4(\mu_0 - \mu)^2 p}{(2\mu - \mu_0)\mu_0} = K,$$

woraus sich μ als Function von p, K und μ_0 berechnet.

Die Dissociation ist also nicht mehr vom Gesammtdrucke unabhängig, sondern im Gegentheil in hohem Maasse durch ihn bestimmt (s. S. 228).

Endlich sei noch das Beispiel der Kohlensäure erwähnt. Die Dissociation geschieht der Erfahrung gemäss nach der Formel

$$2\,CO_2 = O_2 + 2\,CO.$$

Zwei Theile der dreiatomigen Kohlensäure zersetzen sich zu einem Theile des zweiatomigen Sauerstoffes und zwei Theilen des gleichfalls zweiatomigen Kohlenoxydes. In diesem Falle haben wir

$$\delta N = 2, \quad \delta N_1' = 1, \quad \delta N_2' = 2$$

und

p) $$\frac{p_1' p_2'^2}{p_1^2} = K.$$

Die weitere Behandlung darf unterbleiben.

Zuletzt ist noch auf Eines aufmerksam zu machen. Dem Früheren zufolge können wir schreiben

23) $$K = a\,e^{-\frac{b}{\vartheta}},$$

woselbst a und b als von der Temperatur unabhängig angesehen werden können, somit ist

$$24)\qquad \frac{d \log K}{d\vartheta} = \frac{b}{\vartheta^2}.$$

Bei allen Gasen ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, $\frac{d \log K}{d\vartheta}$ positiv, also ist auch b positiv. Da nun b nichts anderes ist, als $\frac{J}{R}\frac{\delta M U}{J}$, so folgt, dass auch diese Grösse positiv ist, also ist zufolge 10_4) auch die Entropieänderung und zufolge 13) auch die Wärmeänderung, die Wärmetönung, positiv. Das heisst:

Dissociationserscheinungen sind mit einer Vergrösserung der Entropie und mit einer Absorption von Wärme verbunden.

37. Einführung numerischer Werthe.

Drei Grössen sind es, welche der experimentellen Bestimmung unmittelbar sich als zugänglich erwiesen haben, nämlich R, c_p und k. Diese genügen auch, um alle anderen aus ihnen abzuleiten. Indessen hat die Erfahrung dargethan, dass es kein einziges Gas giebt, für welches diese Grössen thatsächlich Constanten wären, sie sind alle drei von dem Zustande, in welchem das betreffende Gas sich befindet, abhängig, wechseln also mit Temperatur, Druck und Volumen. Ideale Gase sind also in der Natur anscheinend nicht vorhanden. Die wirklichen Verhältnisse werden wir später betrachten, hier genügt es, für angenäherte Rechnungen die Constanz der obigen Grössen anzunehmen, wie solche denn in der That innerhalb ziemlich beträchtlicher Schwankungen des Zustandes besteht. In der Praxis können fast alle Rechnungen auf Grund einer solchen Annahme bewirkt werden.

Wir haben nun

$$R = \frac{R}{m},$$

woselbst in absoluten Einheiten cm, g, s nach 23) in Abschnitt 22 ist

$$R = 82\,889\,500\,\frac{g\,cm^2}{sec^2}\cdot\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Temperatur}}$$

und m das Molekulargewicht des betreffenden Gases bedeutet. Letzteres ist aus den Angaben über die Atomconstitution zu entnehmen.

c_p, die specifische Wärme bei constantem Drucke, ist leicht zu ermitteln; wir geben die Zahlen immer in Gramm-Calorien an.

Weniger einfach ist die Ermittelung von $k = \frac{c_p}{c_v}$. Man hat dafür zwei Methoden. Die eine stützt sich auf die Bestimmung der Schall-

geschwindigkeit in dem betreffenden Gase. Nach einer Formel von Laplace ist nämlich

$$k = \frac{\Omega^2 d}{g h \delta},$$

woselbst Ω die Schallgeschwindigkeit in cm im Gase, d die Dichte des Gases (Masse eines ccm des Gases), g die Beschleunigung der Schwerkraft in $\frac{cm}{sec^2}$, h die Höhe in cm einer Quecksilbersäule, welche dem Gasdrucke das Gleichgewicht hält, δ die Dichte des Quecksilbers (Masse eines ccm Quecksilber) bedeutet. k gilt dann für diejenige Temperatur und denjenigen Druck, bei welchen beobachtet wird.

Die zweite Methode beruht auf dem in Abschnitt 34 behandelten adiabatischen Process. Das Wesentliche ist, dass man das Gas mit Ueberdruck in ein Gefäss verschliesst, Druck und specifisches Volumen oder Druck und Temperatur bestimmt, dann plötzlich und sehr rasch durch Oeffnen eines Hahnes das Gas ausströmen lässt und sofort, ehe noch Wärme hat in dasselbe durch Leitung oder Strahlung gelangen können, wieder Druck und specifisches Volumen oder Druck und Temperatur ermittelt. Die Gleichungen unter 10) des Abschnittes 34 gestatten die Berechnung aus den Beobachtungsdaten.

Wegen der Ausführung all dieser Untersuchungen muss auf die Werke über Experimentalphysik verwiesen werden.

Ich gebe nun für einige charakteristische Gase die Zahlen, die bekannten Sammelwerken und namentlich auch dem öfter citirten Buche von O. E. Meyer entnommen sind. Die Temperatur ist ungefähr 15° C., der Druck etwa Atmosphärendruck.

Gas	Molekulargewicht	R	c_p	k	Atomzahl
Wasserstoff	2	41 444 750	3,400	1,403	2
Sauerstoff	32	2 590 300	0,217	1,405	2
Stickstoff	28	2 960 340	0,244	1,407	2
Stickoxyd	30	2 762 980	0,232	1,394	2
Kohlenoxyd	28	2 960 340	0,242	1,409	—
Kohlensäure	44	1 883 850	0,192	1,295	—
Aethylen	28	2 960 340	0,380	1,247	6
Aethyläther	74	1 120 130	0,522	1,070	15
Quecksilberdampf	200	414 448	?	1,67	1
Argon	40 ?	2 072 238 ?	?	1,62	1 ?

Die Zahlen für c_p und k sind nicht besonders sicher, die Angaben verschiedener Beobachter weichen oft nicht unerheblich ab, vielfach habe ich Mittel gebildet.

Von vornherein fällt der Quecksilberdampf auf, er ist ein einatomiges Gas und sein k findet sich aus unmittelbaren Bestimmungen genau so gross, wie er für einatomige Gase sein soll, nämlich $\frac{5}{3}$. Das spricht sehr zu Gunsten der kinetischen Theorie. Auch für Argon ist k zu einer Zahl ermittelt, die der theoretischen ohne weiteres gleichgesetzt werden kann. Leider fehlt der Beweis, dass Argon auch einatomig ist, es ist aus dieser Zahl geschlossen, dass das der Fall sei. Gleiches soll für Helium gelten, dessen Molekulargewicht zu 4 angegeben wird. Andere einatomige Gase sollen ferner Cadmium- und Zinkdampf (und überhaupt Metalldämpfe) sein, ich weiss nicht, ob für sie das k schon ermittelt ist, ich habe nichts finden können.

Bei allen Gasen liegt k zwischen 1,67 und 1, wie gleichfalls die Theorie fordert. Mit den Molekulargewichten besteht ein Zusammenhang nicht, wohl aber mit den Atomzahlen, denn k nimmt mit wachsenden Atomzahlen stetig ab. Alle Gase mit gleichen Atomzahlen (die fünf ersten) haben fast denselben Werth für k und die Unterschiede gegen den Mittelwerth 1,4036 sind sogar so klein, dass sie im Verhältniss zu den Unsicherheiten der Zahlen selbst kaum in Betracht kommen. Eine Zahl von ähnlicher Grösse findet sich für die zweiatomigen Verbindungen HCl, HBr, HJ. Dass Gase und Dämpfe mit gleicher Atomzahl auch gleiches k besitzen, möchte man hiernach gern vermuthen. In der That findet sich z. B. für Wasserdampf, welcher dieselbe Atomzahl wie Kohlensäure hat, für k, wenn man von den zwischen 1,33 und 1,274 schwankenden Werthen ein Mittel nimmt, 1,292, was fast genau mit dem k für Kohlensäure stimmt. Eine ähnliche Zahl wird für das gleichatomzahlige Stickoxydul im Mittel gegeben. Indessen sind zweifellos nicht aufzuklärende Ausnahmen von dieser Regel vorhanden. Für Brom und Jod, welche beide zweiatomig sind, wird nicht 1,403, sondern die weit kleinere 1,294 wie für Kohlensäure, welche dreiatomig ist, angegeben, ähnlich für das entsprechende Chlor, Chlorjod. Ferner ebenso für Methylenchlorid und Chloroform, welche beide fünfatomig sind, etwa 1,12, was erheblich kleiner ist als die Zahl für Aethylen, dem sechs Atome zugeschrieben werden.

Hier scheinen also noch andere Umstände mitzuspielen, als bloss die Zahl der Atome. Zu vermuthen steht, dass dieses Verhältniss der specifischen Wärmen ausser von der Zahl der Atome, welche die Molekeln zusammensetzen, auch von dem Verhalten der Atome in den Molekeln abhängt, ob sie z. B. mehr oder weniger frei beweglich sind, denn es kann wohl sein, dass von zwei Gasen, die beide gleiche Atomzahl haben, in dem einen die Atome wenig beweglich sind, so dass es dem Quecksilberdampfe nahe steht, in dem anderen aber stark beweglich, dann wird es sich mehr wie Aethyläther verhalten. Die Beweglichkeit der Atome kann den Mangel an Zahl ersetzen und so mögen sich die obigen Differenzen erklären. Vermuthen könnte man also:

Gase mit gleicher Atomzahl und gleicher Beweglichkeit der Atome haben gleiche Werthe für das Verhältniss der specifischen Wärmen und für das Verhältniss der Molekularenergie zur Gesammtenergie. Das Verhältniss wächst bei gleicher Beweglichkeit mit abnehmender Atomzahl und bei gleicher Atomzahl mit abnehmender Beweglichkeit.

Doch nur vermuthen; es ist möglich, dass die Sache sich auch anders verhält[1]).

Des Interesses wegen füge ich noch einige Zahlen für die in den obigen Satz einbezogenen Energieverhältnisse bei. Zuvörderst ist [Abschn. 30, Gl. 57) und 58)]

$$\frac{U_m}{U} = \frac{3}{2}(k-1), \quad \frac{U_a}{U} = 1 - \frac{3}{2}(k-1).$$

Beziehen wir diese Verhältnisse immer auf eine vollständige Molekel, so wird

Gas	$\frac{U_m}{U}$	$\frac{U_a}{U}$
Wasserstoff	0,604	0,396
Sauerstoff	0,608	0,392
Stickstoff	0,611	0,389
Stickoxyd	0,591	0,409
Kohlenoxyd	0,613	0,387
Kohlensäure	0,443	0,557
Aethylen	0,370	0,630
Aethyläther	0,105	0,895
Quecksilberdampf	1	0

Im einatomigen Quecksilberdampfe ist noch die ganze innere Energie Molekularenergie, in den zweiatomigen Gasen ist die Molekularenergie nur noch gegen $\frac{3}{5}$ der Gesammtenergie, und die Atomenergie gegen $\frac{2}{5}$. In der dreiatomigen Kohlensäure überwiegt bereits die Atomenergie die Molekularenergie ein wenig und im 15atomigen Aethyläther ist schon nur ein Zehntel der Energie Molekularenergie und neun Zehntel sind Atomenergie. Es ist schwer, sich vorzustellen, wie die Molekularenergie so rasch abnehmen soll.

Gehen wir zu den anderen theoretischen Ergebnissen über, so war zunächst

[1]) Es sei noch auf den Aufsatz von Petrini: Specifische Wärme der Gase; Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 16, S. 97 ff. verwiesen, woselbst sich auch reiches Zahlenmaterial findet.

$$c_p - c = \frac{E}{J}$$

oder

$$c_p\left(1 - \frac{1}{k}\right) = \frac{E}{J}.$$

Aus dieser Formel lässt sich J berechnen, nämlich

$$J = \frac{E\,k}{c_p\,(k - 1)}.$$

Das ist im wesentlichen die Formel, deren sich Julius Robert Mayer zur ersten Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes bedient hat. Für seine Zeit war die Aufstellung der Formel selbst eine geniale That. Von den angeführten Gasen geben alle zweiatomigen sehr gut übereinstimmende Resultate, nämlich in der populären Darstellung als Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm gegen die Schwerkraft ein Meter hoch zu heben, die Zahlen

424. 414. 419. 421. 421.

Das Mittel beträgt 42[illegible], was mit den Ergebnissen der unmittelbaren Bestimmungen, die zuerst durch Joule erfolgt und später wegen der Wichtigkeit der Grösse von einer grossen Zahl von Forschern wiederholt sind, ausgezeichnet harmonirt. Diese ergeben für unsere Breiten und für gewöhnliche Temperaturen (15° C.) etwa 427.

Von den anderen Gasen giebt nur noch die dreiatomige Kohlensäure einen ähnlichen Werth 431, das sechsatomige Aethylen giebt [illegible], der fünfzehnatomige Aethyläther 328. Die Berechnung dieser Zahlen hat aber fast gar keinen Werth, denn, wenn sich k der 1 nähert, so hat die geringste Aenderung in seinem Betrage von grössten Einfluss auf den Werth von J. In der That kann man aus den Angaben, die von verschiedenen Forschern für c_p und k für Aethyläther gemacht sind, Zahlen für J ableiten, die zwischen 300 und [illegible] schwanken, also gar kein Urtheil gestatten. Man muss sogar erstaunt sein, dass die fünf ersten Gase so sehr übereinstimmende Werthe ergeben.

Den genauen Werth für J in absoluten Einheiten habe ich S. 9 angegeben.

Bleiben wir jetzt bei den sechs ersten Gasen, für welche die Zahlenangaben noch am sichersten sind.

Die folgende Tabelle enthält die Dichten dieser Gase, die specifischen Wärmen, bezogen auf Masseneinheit bei constantem Druck und constantem Volumen $\left(c = \frac{c_p}{k}\right)$ und die damit berechneten specifischen Wärmen, bezogen auf Volumeneinheit; letztere sind

$$C_p = \frac{c_p}{v} = c_p d,$$

$$C_v = \frac{1}{vk} c_p = \frac{c_p}{k} d,$$

woselbst d die Dichte angiebt. In der Tabelle bezeichnet d die Masse in Gramm von 1 ccm des betreffenden Gases.

Gas	Dichte bei 0 und 1 Atm.	Specifische Wärmen			
		c_p	c_v	C_p	C_v
Wasserstoff	$0{,}08955 . 10^{-3}$	3,400	2,423	$0{,}304 . 10^{-3}$	$0{,}217 . 10^{-3}$
Sauerstoff	$1{,}42923 . 10^{-3}$	0,217	0,154	$0{,}310 . 10^{-3}$	$0{,}221 . 10^{-3}$
Stickstoff	$1{,}25461 . 10^{-3}$	0,244	0,173	$0{,}306 . 10^{-3}$	$0{,}218 . 10^{-3}$
Stickoxyd	$1{,}34192 . 10^{-3}$	0,232	0,166	$0{,}311 . 10^{-3}$	$0{,}223 . 10^{-3}$
Kohlenoxyd	$1{,}25058 . 10^{-3}$	0,242	0,172	$0{,}303 . 10^{-3}$	$0{,}215 . 10^{-3}$
Kohlensäure	$1{,}96519 . 10^{-3}$	0,192	0,148	$0{,}377 . 10^{-3}$	$0{,}291 . 10^{-3}$

Nach Seite 188 sollten die Zahlen in jeder der beiden letzten Spalten einander nahezu gleich sein. Abgesehen von der Kohlensäure ist das bei den fünf ersten Gasen wirklich der Fall, namentlich wenn man die Unsicherheit der Daten selbst berücksichtigt, im Mittel beträgt für diese zweiatomigen Gase

$$C_p = 0{,}3068 . 10^{-3},$$
$$C_v = 0{,}2188 . 10^{-3}.$$

Dagegen sollte $C_p - C_v$ ganz unabhängig von der Hypothese über die Abhängigkeit der inneren Energie von der Temperatur gemäss Gleichung 12) in Abschnitt 29 für alle Gase genau den gleichen Werth haben. Dieses ist sogar mit Einschluss der Kohlensäure der Fall, denn die Differenzen betragen in Einheiten der letzten Stellen

87, 89, 88, 88, 88, 86,

im Mittel 88, wovon sich die einzelnen Zahlen nur sehr wenig entfernen.

Die Spannungscoëfficienten und Ausdehnungscoëfficienten sollen für alle Gase durch eine und dieselbe Zahl dargestellt sein, immer von entsprechenden Zuständen ausgegangen.

Folgende Zahlen gelten für die sechs vorbezeichneten Gase. Vorausgesetzt ist bei allen, dass man von der Temperatur des schmelzenden Eises ausgeht, ebenso vom Normaldruck und bei einer Temperaturänderung aufhört, gleich dem hundertsten Theile der gesammten Tempe-

[illegible] zwischen schmelzendem Eise und unter Normaldruck [illegible] Wasser (1° C.):

Gas	Ausdehnungs-coëfficient	Spannungs-coëfficient
Wasserstoff	0,003662	0,00366[illegible]
[illegible]	[illegible]662	0,003674
Stickstoff	[illegible]3662	[illegible]3668
[illegible]	[illegible]	[illegible]366[illegible]
[illegible]	[illegible]366[illegible]	[illegible]3667
[illegible]	[illegible]37[illegible]	[illegible]372[illegible]

Kohlensäure [illegible] etwas heraus. Im Uebrigen ist die [illegible] [illegible] eine relativ gute, die vorhandenen Differenzen [illegible] [illegible] Für andere Gase und Dämpfe kommen [illegible] als Ausdehnungscoëfficient [illegible] Spannungscoëfficient 0,0038[illegible] für Wasser[illegible] [illegible]

[illegible] thermodynamische Vorgänge [illegible]

[illegible] Wasserstoff unter constantem Volumen [illegible] Wärme als genügt, um [illegible] [illegible] Kohlensäure [illegible] [illegible] Wasser um [illegible] [illegible] betragen diese Wärmen [illegible]

[illegible] in diesem Falle [illegible]

[illegible]

nach ist die Entropie eine Grösse derselben Art wie eine Wärme, und mit J multiplicirt wie eine mechanische Arbeit. Die Aenderung der Entropie entspricht hiernach etwa $^3/_4$ einer Grammcalorie, was übrigens auch aus der Formel erhellt, denn Logarithmen können nur Zahlen sein.

Bei isopiestischen Aenderungen haben wir für die Energieänderung denselben Betrag, die Entropieänderung wird aber im Verhältniss von $\frac{c_p}{c_v}$ grösser, sie ist für Wasserstoff 1,0612.

Um die Arbeit, welche nur im zweiten Falle in Frage kommt, kennen zu lernen, haben wir erst die Volumenvergrösserung, die das Gramm Wasserstoff erfährt, zu ermitteln.

Zunächst ist

$$v_2 = v_1\ 1{,}3662,$$

also weil

$$v_1 = \frac{1}{0{,}00008955} = 11\,167\ \text{ccm}$$

ist,

$$v_2 - v_1 = 4089{,}4\ \text{ccm}.$$

Diese Zahl ist mit dem Drucke zu multipliciren, gegen den das Gas die Arbeit leistet. Der Druck sei Normaldruck, also gemäss 22) in Abschnitt 22 gleich 1013217. Wir erhalten hiernach für die Arbeit $0{,}4143 \cdot 10^{10}$ absolute Arbeitseinheiten. Die Aenderung der inneren und der äusseren Energie ist also

$$1{,}4368 \cdot 10^{10} \text{ absolute Arbeitseinheiten.}$$

Die zugeführte Wärmemenge in mechanischen Einheiten sollte dieselbe Zahl ergeben. Diese Wärmemenge ist

$$Q = 42\,200\,000 \cdot 340{,}0 = 1{,}4348 \cdot 10^{10},$$

was sich von der obigen Zahl procentisch nur wenig unterscheidet und eine neue Bestätigung für die Anwendbarkeit der Theorie bietet, zugleich auch für die Güte der Zahlenwerthe.

Hätte man diese Wärmemenge selbst gemessen — die Mittel dazu sind wohl bekannt — und zu $1{,}4348 \cdot 10^{10}$ gefunden, so wäre c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke hieraus zu berechnen, man fände 3,400.

Für einen isothermischen Process wollen wir annehmen, 1 g Wasserstoff, das die Temperatur 0° C. hat und behält und unter Normaldruck steht, werde auf das doppelte Volumen gebracht.

Es ändern sich Volumen und Druck, und zwar ist

$$v_2 - v_1 = 11\,167\ \text{ccm},$$

$$p_2 - p_1 = -\frac{p_1}{2} = -506\,608\ \frac{g}{cm\,sec^2}.$$

Der Druck nimmt während des Vorganges um die Hälfte ab. Die zuzuführende Wärme, die ganz in Arbeit übergeht, beträgt

[illegible] = 183,34 Gramm-Calorieen.

[illegible] 1,7843 . 10[10] absolute [illegible] gegen 80 kg [illegible] Die Aenderung der inneren Energie ist Null.

[illegible] 1,881 Gramm-Calorieen.

[illegible] ändern sich wie der Wärmeinhalt, [illegible] sie sind aber um diesen Betrag gewachsen.

[illegible] Man führt dem Wasserstoffe [illegible] Wärme zu [illegible] man regulirt den Druck, [illegible] die Temperatur 0° C. 273° [illegible] Wärmezufuhr auf, wenn [illegible] gesunken ist, so ist der Druck [illegible] 183,34 Gramm-Calorieen Wärme [illegible] um 1,881 Gramm-Calorieen gewachsen, [illegible] um 183,34 Gramm-Calorieen [illegible] absolute Arbeitseinheiten geleistet.

[illegible] Vorgang. 10 Liter [illegible] für Wärme ganz [illegible] Druck von 10 Normaldrucken [illegible] Wir öffnen den Hahn plötzlich, [illegible] wir schliessen den Hahn, [illegible] im Gefäss und finden ihn noch [illegible] anderen Grössen.

[illegible] Versuche ist 0,0008955, am [illegible]

$$[illegible]$$

[illegible] Die Temperaturänderung ist $\vartheta_2 - \vartheta_1$ [illegible] dabei um fast 100° C. ab. [illegible] berechnete Dichte- oder [illegible] so wären wir zum Werthe [illegible] geleistete Arbeit ist [illegible] $\vartheta_2 - \vartheta_1$ = [illegible] absolute Arbeitseinheiten. Eine Aenderung der Entropie tritt nicht ein. Die innere Energie nimmt ab, und zwar um eben so viel als die geleistete äussere Arbeit beträgt.

Endlich nehmen wir als letztes Beispiel numerischer Rechnungen, und zur Bestätigung der Theorie, die Dissociation und die Bildung des Jodwasserstoffes.

Aus der Gleichung [illegible] in Abschnitt 36 ist das Verhältniss γ' des freien Wasserstoffes zum freien Jodwasserstoff bei Zusammenwirken

chemisch äquivalenter Mengen von Wasserstoff und Joddampf der genannten Gase zu berechnen. Dieser Gleichung zufolge soll γ' vom Gesammtdrucke, unter welchem die Reaction vor sich geht, unabhängig sein. Nach Lemoine[1]) hat nun die Beobachtung der Dissociation reinen Jodwasserstoff (wobei also nothwendig chemisch äquivalente Mengen ins Spiel kommen, abgesehen von der allerdings vorhandenen, aber nur geringfügigen Zersetzung des Joddampfes in zwei Atome) ergeben:

Gesammt-druck Atm.	γ'
4,5	0,24
2,3	0,255
1,0	0,27
0,5	0,25
0,2	0,29

Diese Zahlen für γ' sind einander fast genau gleich, also in der That fast unabhängig vom Drucke, wiewohl dieser bis zum 20fachen seines kleinsten Betrages schwankte. Sie gelten für eine Temperatur von 440° C. = 713 absolute Temperatur. Für die Temperatur 270° = 543 absolute Temperatur fand sich $\gamma' = 0{,}184$. Hieraus ergiebt sich weiter:

$$K = 0{,}0325 \quad \text{für } \vartheta = 713^0,$$
$$K = 0{,}0127 \quad \text{„ } \vartheta = 543^0.$$

Da zufolge 23) in Abschnitt 36

$$K = a e^{-\frac{b}{\vartheta}}$$

ist, so finden wir

$$a = -0{,}6536,$$
$$b = +2138.$$

Planck ermittelte aus neueren Beobachtungen von Bodenstein[2])

$$a = +0{,}1860,$$
$$b = +1300.$$

Das weicht sehr stark von den aus Lemoine's Beobachtungen berechneten Zahlen ab, aber freilich findet Bodenstein für die der ersten Temperatur Lemoine's sehr nahe liegende Temperatur 721 für K den viel kleineren Werth 0,01984 und für die Temperatur 623, welche 80° höher liegt als die zweite der Beobachtungstemperaturen Lemoine's, den wieder viel kleineren Werth 0,01494. Indessen ist

[1]) Ein Theil der folgenden Angaben ist dem Werke von Nernst, Theoretische Chemie, S. 350 ff. entnommen.
[2]) l. c., S. 208.

quantitative Uebereinstimmung in so schwierigen Untersuchungen gar nicht zu erwarten, zumal geringe Fehler schon grossen Einfluss auf die Constanten haben. Jedenfalls ist b positiv, also auch die Wärmetönung positiv. Diese finden wir aus der Gleichung 13_1) in Abschnitt 36

$$\delta Q = \frac{\overline{R}}{J} b,$$

woselbst

$$\frac{\overline{R}}{J} = 1.963 \text{ ist; somit wird}$$

$$\delta Q = 4197 \text{ (Gramm-Calorieen) nach Lemoine,}$$

$$\delta Q = 2552 \text{ („ „) „ Bodenstein.}$$

Diese ganze Wärme wird bei der Dissociation von zwei Molekeln (also da das Molekulargewicht von HJ beträgt 127,5, von 255,0 g) Jodwasserstoffgas unabhängig von Druck und Temperatur verbraucht, und zwar lediglich zu dieser Dissociation, da äussere Arbeit bei der Dissociation dieses Gases nicht geleistet wird. Diese Dissociationswärme ist relativ gering. Zersetzt sich z. B. Joddampf selbst, wobei ein Volumen Dampf zwei Volumina des zersetzten Jods giebt, so ist nach den Rechnungen von Planck die ganze Dissociationswärme 32400 Gramm-Calorieen, 3500 Gramm-Calorien kommen hiervon auf die äussere Arbeit, welche die Zersetzungsproducte bei der Ausdehnung auf das doppelte Volumen leisten müssen.

Wenn Joddampf und Wasserstoff in chemisch äquivalenten Mengen zusammentreten und sich zum Theil zu Jodwasserstoff verbinden, ist die für je zwei Molekeln des Jodwasserstoffes frei werdende Wärme der obigen absorbirten gleich, da wieder äussere Arbeit nicht in Betracht kommt. In beiden Fällen handelt es sich nur um Aenderung der inneren Energie, im ersten Falle um Erhöhung, im zweiten Falle um Verringerung. Sind die Gase nicht in äquivalenten Mengen vertreten, so bleibt das Vorige doch bestehen, nur die im Verhältnisse zur ursprünglich vorhandenen Menge verschwundene Menge eines der beiden Gase ist anders zu berechnen, und zwar nach Formel o) in Abschnitt 36 statt nach Formel k) ebenda.

Nernst hat diese Berechnung wiederum für die Versuche von Lemoine ausgeführt und mit den Beobachtungen des Genannten verglichen. Angenommen ist dabei, dass die Temperatur 440° C. betrug, also K den Werth 0,0325 hatte. Ich gebe seine Zahlen unverändert, wiewohl mit einem anderen Werthe für K gerechnet ist (mit 0,0375).

Mit Recht hebt Nernst hervor, wie gut im Durchschnitt die Theorie mit der Erfahrung angesichts der so schwierigen Experimente übereinstimmt.

Anfangsdruck des Wasserstoffes Atm.	Anfangsdruck des Joddampfes dividirt durch Anfangsdruck des Wasserstoffes	Noch freier Wasserstoff dividirt durch ursprünglich vorhandenen	
		beobachtet	berechnet
2,20	1,000	0,240	0,280
2,33	0,784	0,350	0,373
2,33	0,527	0,547	0,534
2,31	0,258	0,774	0,754
1,15	1,000	0,255	0,280
0,47	1,360	0,124	0,184
0,45	1,000	0,260	0,280
0,41	0,623	0,676	0,470
0,45	0,580	0,614	0,497
0,46	0,561	0,600	0,510
0,48	0,526	0,563	0,535
0,48	0,257	0,794	0,756
0,25	1,000	0,450	0,280
0,10	1,000	0,290	0,280

Eine mindestens ebenso gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bietet die Zersetzung des Stickstofftetroxyds. Berechnet man nach der Formel q_2) für diese Zersetzung die Dichte μ des Gasgemisches im Zustande des Gleichgewichtes, so findet sich bei etwa 50°:

Gesammtdruck mm	Dichte des Gemisches	
	beobachtet	berechnet
0	—	1,590
26,8	1,663	1,665
93,8	1,788	1,782
182,7	1,894	1,901
261,4	1,993	1,977
497,8	2,144	2,143

Die Abhängigkeit vom Drucke tritt also deutlich genug hervor. Noch besser kommt diese Abhängigkeit und zugleich die von der Temperatur in folgender Tabelle (a. f. S.) für Kohlensäure zum Vorschein, die ich gleichfalls nach den auf Grund der Formel p) auf S. 237 ausgeführten Berechnungen von Nernst mittheile.

Die Tabelle zeigt auf das Deutlichste, wie stark bei Gasen mit Condensation (bezw. Dilatation) der wachsende Druck die dissociirende Wirkung zugeführter Wärme hemmt. Als Daten zur Berechnung dienten Nernst die Beobachtungen von Deville, wonach unter dem Drucke von 1 Atmosphäre und der Temperatur 3000° etwa 40 Procent der

Unter 100 Molekeln Kohlensäure sind zerfallen:

Bei der Temperatur °C.	Unter dem Drucke					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
	Atmosphären					
1000	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000	40	12,5	8	4	3	3,5
2500	81	60	40	19	9	4
3000	94	80	60	40	21	10
3500	96	85	70	53	32	15
4000	97	90	80	63	45	25

Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxyd umgewandelt ist und die Kenntniss der specifischen Wärmen der Kohlensäure und ihrer Reactionsproducte, sowie die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd, Grössen, die zur Ermittelung der Functionen φ_a dienen (S. 226).

Siebentes Capitel.

Bewegung, Reibung und Wärmeleitung in idealen Gasen. Maxwell's Theorie der Gase.

38. Allgemeine Gleichungen für die Bewegung der Gase.

Die Theorie der Bewegung der Gase fällt an sich in das Gebiet der Mechanik; der Thermodynamik gehört sie insofern an, als die Mechanik Wärmeänderungen nicht berücksichtigt, sondern ihre Gleichungen unter Voraussetzung adiabatischer und isothermischer Verhältnisse ableitet. Nach der Thermodynamik sind freilich Vorgänge, welche zugleich adiabatisch und isothermisch sind, nur möglich, wenn sie zugleich auch isometrisch und isopiestisch verlaufen, also keine Druck- und Dichteänderungen stattfinden, Dichte und Druck nur noch von den Coordinaten, nicht mehr von der Zeit abhängen. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Erfordernisse ist die Theorie der Bewegung der Gase von Maxwell und Kirchhoff bearbeitet, und zwar in solcher Vollständigkeit und Allgemeinheit, dass den Nachkommen kaum etwas anderes übrig gelassen ist, als Erleichterungen einzuführen, welche die Schwierigkeit ihrer Analyse überwinden helfen, die sich auch meist nur auf Kosten der Kürze erzielen lassen und als die Bedeutung der von ihnen gewonnenen Ergebnisse schärfer zu umgrenzen. Maxwell verdanken wir die Schaffung einer auf kinetischer Grundlage beruhenden Theorie, Kirchhoff hat sich an die Betrachtungen der Mechanik angeschlossen. Ich stelle erst Kirchhoff's Theorie dar und schliesse mich überall an seine nunmehr classisch gewordene Bezeichnungsweise an.

Die in der Mechanik für die Bewegung der Gase abgeleiteten Gleichungen gelten auch hier, wenn nur die Bewegungen nicht übermässig rasch geschehen. Sind also x, y, z die Coordinaten, u, v, w, μ die Geschwindigkeitscomponenten und die Dichte eines Gastheilchens, bedeuten X, Y, Z die Componenten äusserer auf eine Masseneinheit, die sich an der von dem Theilchen eingenommenen Stelle befindet, wirkender

Kräfte und geben X_x, Y_x, Z_x die Componenten des Druckes, welche auf die Oberfläche des Theilchens wirken, da wo diese senkrecht zur x-Axe steht, und haben X_y, Y_y, Z_y; X_z, Y_z, Z_z die nämliche Bedeutung für Stellen der Oberfläche des Theilchens, da wo sie senkrecht zur y-Axe bezw. z-Axe verläuft, so gelten, falls t die Zeit ist, wo sich das Theilchen auch im Laufe der Zeit aufhält, für dieses Theilchen stets die Gleichungen

$$\mu \frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z},$$

1) $$\mu \frac{dv}{dt} = \mu Y - \frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z},$$

$$\mu \frac{dw}{dt} = \mu Z - \frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z}.$$

2) $$\frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Die Gleichung unter 2) heisst die Continuitätsgleichung, sie besagt, dass, wie auch ein Raumelement sich ändern mag, die Masse darin ungeändert bleibt. Grösse und Dichte der Substanz ändern sich, nicht ihre Menge.

Ausserdem bestehen die Beziehungen

3) $$X_y = Y_x, \quad X_z = Z_x, \quad Y_z = Z_y.$$

Die X_x u. s. f. sind als Druckcomponenten bezeichnet. Sie können jedoch die Componenten von Reibungskräften mit enthalten, denn nach einem Principe, welches Newton aufgestellt hat, und welches sich in der Erfahrung bewährt hat, kann man die Wirkung von Reibungskräften so behandeln wie die von wirklichen Druckkräften. Man setzt gewöhnlich, Newton's Angaben hierüber verallgemeinernd,

$$X_x = p - 2\varrho \frac{\partial u}{\partial x} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = p - 2\varrho \frac{\partial u}{\partial x} - 2\varrho' \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt},$$

4) $$Y_y = p - 2\varrho \frac{\partial v}{\partial y} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = p - 2\varrho \frac{\partial v}{\partial y} - 2\varrho' \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt},$$

$$Z_z = p - 2\varrho \frac{\partial w}{\partial z} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = p - 2\varrho \frac{\partial w}{\partial z} - 2\varrho' \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt},$$

$$X_y = -\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = Y_x,$$

4) $$Y_z = -\varrho\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = Z_y,$$

$$Z_x = -\varrho\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) = X_z.$$

p bedeutet den Druck auf eine Flächeneinheit der Oberfläche des Massentheilchens, wenn dieses an der Stelle, an der es sich befindet, in Ruhe verharrt, es ist der statische Druck. Die anderen Grössen sind nicht sowohl von den Geschwindigkeiten selbst als — dem erwähnten Newton'schen Principe entsprechend — von deren relativen Werthen gegen Geschwindigkeiten in der Umgebung abhängig. ϱ und ϱ' sind Constanten, abhängig von der Natur der Flüssigkeit.

Der Gesammtdruck, den ein Flächenelement dS des Theilchens erfährt, hat für Flächeneinheit zu Componenten

$$X_n = [X_x \cos(n,x) + X_y \cos(n,y) + X_z \cos(n,z)],$$

5) $$Y_n = [Y_x \cos(n,x) + Y_y \cos(n,y) + Y_z \cos(n,z)],$$

$$Z_n = [Z_x \cos(n,x) + Z_y \cos(n,y) + Z_z \cos(n,z)].$$

Nennen wir N_x, N_y, N_z die Componenten des normal zu dS wirkenden Druckes, so ist, bezogen auf Flächeneinheit:

$$N_x = [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,x),$$

6) $$N_y = [X_n \cos(n,y) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,y),$$

$$N_z = [X_n \cos(n,z) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,z),$$

und der Normaldruck selbst ist

7) $$N = [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)].$$

n deutet überall die nach innen gerechnete Richtung der Normale an der betreffenden Stelle.

Die Componenten des Tangentialdruckes sind

$$T_x = X_n - N_x,$$

8) $$T_y = Y_n - N_y,$$

$$T_z = Z_n - N_z.$$

Die Gleichungen gelten überall in dem Gase.

An der Begrenzung sind noch besondere, theils die Continuität, theils die physikalische Möglichkeit der Bewegung wahrende Bedingungen zu erfüllen. Zunächst darf daselbst senkrecht keine relative Bewegung stattfinden, sonst wäre die Begrenzung keine solche, also muss, wenn u_0, v_0, w_0; u_0', v_0', w_0' die Geschwindigkeitscomponenten zu beiden Seiten der Begrenzung bedeuten, sein

9) $$(u_0 - u_0') \cos(n,x) + (v_0 - v_0') \cos(n,y) + (w_0 - w_0') \cos(n,z) = 0.$$

Ferner müssen die Componenten der relativen Druckkräfte zu beiden Seiten einander gleich sein — was ja überall stattfindet, also ist daselbst

$$10)\qquad X_n = X_n', \quad Y_n = Y_n', \quad Z_n = Z_n'.$$

Sodann ist, wenn die durch die Grenzfläche vom Gase geschiedene Substanz in Ruhe verharrt,

$$11_1)\qquad u_0' = v_0' = w_0' = 0.$$

Bewegt sie sich aber ebenfalls, so könnten die $X_x \ldots$ unendliche Werthe an derselben erhalten, wenn für sie ϱ unendlich wäre, was bei festen Körpern der Fall ist. Es muss also alsdann

$$11_2)\quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0$$

sein.

Endlich wird noch hypothetisch angenommen, dass, wenn an der Grenzfläche die relativen Bewegungen zu beiden Seiten endliche Componenten-Differenzen ergeben, die tangentialen Druckcomponenten diesen relativen Bewegungen proportional sind, das heisst zugleich mit diesen relativen Bewegungen verschwinden. In der That muss, wenn dort Reibung stattfindet, diese tangential wirken, weil normal eine relative Bewegung nicht stattfindet, und die Annahme ist wiederum ein Ausdruck für den Newton'schen Satz.

Zufolge 6) und 8) hätten wir hiernach an der Grenzfläche

$$12)\quad \begin{aligned} X_n - [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,x) &= \lambda\,(u_0' - u_0),\\ Y_n - [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,y) &= \lambda\,(v_0' - v_0),\\ Z_n - [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,z) &= \lambda\,(w_0' - w_0). \end{aligned}$$

Die physikalische Bedeutung der einzelnen Grössen ϱ, ϱ', λ werden wir später kennen lernen.

Hinzuzufügen ist noch, dass, da die Gleichungen fünf Variabeln enthalten, u, v, w, μ und p, dagegen nur vier Differentialgleichungen, dass noch eine Beziehung zwischen p und μ stattfinden muss; zwischen diesen Grössen gerade, weil diese auch verbleiben, wenn u, v, w Null sind. Bei idealen Gasen ist diese Beziehung durch das Boyle'sche Gesetz gegeben

$$13)\qquad p = a\,\mu,$$

wo a ein der Temperatur proportionaler Factor ist.

Wenn das Gas ruht, ist

$$\tfrac{1}{3}(X_x + Y_y + Z_z) = p$$

und zugleich ist nach einer Rechnung, die genau so auszuführen ist wie die S. 130 angegebenen, in den früher benutzten Symbolen

$$X_x = N\mu\,\overline{\xi^2}, \quad Y_y = N\mu\,\overline{\eta^2}, \quad Z_z = N\mu\,\overline{\zeta^2},$$

woraus die bekannte Formel

$$p = \frac{1}{3}\,N\mu\,(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) = \frac{1}{3}\,N\mu\,\overline{\psi^2}$$

folgt. Bewegt sich das Gas, so gelten diese Gleichungen nicht mehr streng, wenn jedoch die Bewegung im Verhältniss zu der sehr raschen Molekularbewegung langsam genug geschieht, können wir die Beziehungen für die X_x, Y_y, Z_z immer noch beibehalten. Nun ist aber

$$3p = X_x + Y_y + Z_z + (2\varrho - 6\varrho')\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

somit führt die kinetische Gastheorie zu der Annahme, dass man für nicht zu rasche Bewegungen in den Gleichungen für die Druckcomponenten

$$14_1)\qquad \varrho' = \frac{1}{3}\,\varrho$$

setzen darf, was später geschehen soll. Indessen gilt dieses, wie ich beweisen werde, nur für einatomige Gase, für mehratomige finde ich

$$14_2)\qquad \varrho' = \frac{3-k}{4}\,\varrho,$$

wo $k = \frac{c_p}{c_v}$ ist.

Soweit gilt die Theorie, abgesehen von allen Wärmevorgängen. Finden solche Vorgänge ausserdem statt, so bleiben zwar alle Gleichungen bestehen, es kommen aber noch die durch diese Vorgänge bedingten hinzu. Zunächst muss, wo das Theilchen auch weilen mag, für dasselbe

$$15)\qquad dQ = dU\,dm + dW$$

sein. Bewegt sich das Gas, so enthält dW nicht allein die Arbeit der Kräfte, sondern auch die kinetische Energie der Bewegung. Der letztere Theil ist sofort angegeben, er beträgt

$$16)\qquad dW_1 = \frac{dm}{2}\,d(u^2 + v^2 + w^2),$$

wo dm die Masse des Gastheilchens bedeutet, die natürlich unveränderlich ist. Der von den Kräften herrührende Theil ist nach den Lehren der Mechanik

$$17)\quad dW_2 = -dm\,dt\,(Xu + Yv + Zw) - dS\,dt\,(X_n u + Y_n v + Z_n w).$$

Multipliciren wir aber die Gleichungen unter 1) mit

$$dt\,\frac{dm}{\mu}\,u,\quad dt\,\frac{dm}{\mu}\,v,\quad dt\,\frac{dm}{\mu}\,w,$$

addiren und integriren über irgend einen Theil des Gases, so wird, indem $d\tau$ den Raum, den dm ausfüllt, bezeichnet

$$18_1)\quad \iiint \frac{dm}{2}\frac{d}{dt}(u^2+v^2+w^2)dt = \iiint dm\,dt(Xu+Yv+Zw)$$
$$-\iiint dt\left(\frac{\partial X_x}{\partial x}u+\frac{\partial Y_x}{\partial y}v+\frac{\partial Z_x}{\partial x}w\right)d\tau$$
$$-\iiint dt\left(\frac{\partial X_y}{\partial y}u+\frac{\partial Y_y}{\partial y}v+\frac{\partial Z_y}{\partial y}w\right)d\tau$$
$$-\iiint dt\left(\frac{\partial X_z}{\partial z}u+\frac{\partial Y_z}{\partial z}v+\frac{\partial Z_z}{\partial z}w\right)d\tau,$$

also werden, weil allgemein

$$\iiint \frac{\partial \psi}{\partial x}d\tau = -\iint \psi \cos(n,x)\,dS$$

ist, woselbst dS ein Element der Oberfläche des Raumes, über den integrirt werden soll, ist und n die nach dem Inneren des Raumes an dS gezogene Normale bedeutet, die drei letzten dreifachen Integrale gleich

$$+\iint dS\{[X_x\cos(n,x)+X_y\cos(n,y)+X_z\cos(n,z)]u$$
$$+[Y_x\cos(n,x)+Y_y\cos(n,y)+Y_z\cos(n,z)]v$$
$$+[Z_x\cos(n,x)+Z_y\cos(n,y)+Z_z\cos(n,z)]w\}\,dt,$$
$$+\iiint d\tau\left\{X_x\frac{\partial u}{\partial x}+X_y\frac{\partial v}{\partial x}+X_z\frac{\partial w}{\partial x}+Y_x\frac{\partial u}{\partial y}+Y_y\frac{\partial v}{\partial y}\right.$$
$$\left.+Y_z\frac{\partial w}{\partial y}+Z_x\frac{\partial u}{\partial z}+Z_y\frac{\partial v}{\partial z}+Z_z\frac{\partial w}{\partial z}\right\}dt$$

oder zufolge der Gleichungen unter 2) und 5) und 17), sofern der Raum τ nirgend an die Oberfläche des Gases reicht

$$18_2)\quad \iiint \frac{dm}{2}\frac{d}{dt}(u^2+v^2+w^2)dt = -\iiint dW_2+\iiint d\tau\,dt$$
$$\left\{X_x\frac{\partial u}{\partial x}+Y_y\frac{\partial v}{\partial y}+Z_z\frac{\partial w}{\partial z}+X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)+Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)\right.$$
$$\left.+Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\right\}.$$

Nunmehr können wir die Integralzeichen fortlassen, da die Ausdrücke, Unstetigkeiten ausgeschlossen, gelten müssen, wie klein auch der Raum, über den zu integriren ist, sein mag, und erhalten so

$$19_1)\quad dW_1 + dW_2 = \left[X_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial v}{\partial y} + Z_z \frac{\partial w}{\partial z}\right.$$
$$\left. + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)\right] d\tau\, dt.$$

Hierin sind noch die Werthe der Druckcomponenten einzuführen; indem wir beachten, dass

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}$$

ist, erhalten wir

$$19_2)\quad dW = dW_1 + dW_2 =$$
$$-\left\{\frac{p}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - 2\varrho'\left(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}\right)^2\right.$$
$$\left. + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right\} dt\, d\tau.$$

Dieses vermehrt um $dU\,dm$ ist also gleich $J\,dQ$. Alle Wärme nun, die dem Theilchen zugeführt wird, muss durch seine Oberfläche gehen. Ist dS ein Element dieser Oberfläche, ϑ die Temperatur daselbst, so giebt nach einem bekannten, auf die Bewegung in Körpern sich beziehenden Gesetz von Fourier für isotrope Körper, als welche Gase stets sind

$$-dt\iint \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial n}\, dS$$

die Wärmemenge an, welche in der Zeit dt durch die Oberfläche in ein Raumelement eindringen kann, und aus der Umgebung eindringt, falls von dS bis zu einer Entfernung ∂n auf der (nach aussen als negativ gerechneten) Normale die Temperatur um $\partial\vartheta$ anwächst und die Leitungsfähigkeit der Substanz für Wärme $\bar{k}$ ist. Dieses ist nun, wofern das Theilchen sich nicht an der Begrenzung befindet, wo die Wärmezuführung nicht mehr durch Leitung zu geschehen braucht, das dQ, also wird

$$20_1)\qquad dQ = -dt\iint \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial n}\, dS$$

oder nach einem Satze, den wir schon oft angewandt haben

$$20_2)\qquad dQ = dt\, d\tau\left(\frac{\partial\, \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial\, \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial\, \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}}{\partial z}\right).$$

Nun ist noch $dU\,dm$ anzugeben. Nach den Gleichungen unter H) und I) in Abschnitt 16 haben wir

$$dU\,dm = \left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt}\,dm + \mu(Jc_\vartheta - p)\frac{d\tau}{dt}\right)dt.$$

Hierin ist noch

$$d\tau = d\left(\frac{dm}{\mu}\right) = -\frac{dm}{\mu^2}\,d\mu,$$

also

$$dU\,dm = \left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta - p}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt}\right)\mu\,dt\,d\tau,$$

$$\frac{\partial \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}}{\partial z} = \left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta - p}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt}\right)\mu$$

$$-\left\{\frac{p}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - 2\varrho'\frac{1}{\mu}\left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2\right.$$

$$\left. + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right\},$$

somit

$$21)\quad Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}}{\partial z}\right.$$

$$+ 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2\varrho'}{\mu^2}\left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2 + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2\right.$$

$$\left.\left. + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right).$$

Diese Gleichung[1]) vertritt die Stelle des gewöhnlichen Princips der Erhaltung der Energie in der Mechanik. Sie gilt für alle Stellen im Inneren des Gases. Ausserdem darf die Temperatur an keiner Stelle im Inneren endliche Sprünge erfahren. Das gilt auch an der Oberfläche, wir haben also dort

$$22)\qquad (\vartheta) = (\vartheta)',$$

wenn (ϑ), $(\vartheta)'$ die Temperaturen in zwei durch die Oberfläche geschiedenen, aber unendlich benachbarten Punkten bedeutet. Weiter ist zu beachten, dass an der Oberfläche auch die Transformation der

---

[1]) Statt der Grösse $\frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}$ hat Kirchhoff eine andere mit M bezeichnete, welche nach ihm gleich ist

$$M = J(c_p - c_v)\,\frac{\frac{\partial p}{\partial \mu}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}.$$

Mit Hülfe der Gleichungen 58) und 61) in Abschnitt 16 wird sich der Leser leicht überzeugen, dass dieses M gleich $\frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}$ ist.

dreifachen Integrale im Ausdrucke 18_1) in zweifache und dreifache und ebenso die des zweifachen Integrals in 20_1) in ein dreifaches nicht ohne Weiteres gilt.

Liegt aber der Raum τ zum Theil im Gase, zum Theil ausserhalb desselben, so kann man ihn als aus zwei Theilen bestehend ansehen, deren einer ganz dem Gase, deren anderer ganz der Umgebung angehört; das Stück der Grenzfläche, das sie scheidet, haben sie gemeinschaftlich. Man kann nun die Transformation für jeden dieser beiden Räume in der üblichen Weise vornehmen und dann die Ergebnisse zu einem Ganzen addiren. Beachtet man dabei, dass die Normale an dem den beiden Räumen zugehörigen Flächenstück für den einen Raum entgegengerichtet sein muss wie für den anderen, so sieht man leicht ein, dass die Transformation für 18_1) noch die Hinzufügung der Grösse

$$dt\iint dS\,[X_n(u'_0-u_0)+Y_n(v'_0-v_0)+Z_n(w'_0-w_0)]$$

erfordert, die des Ausdruckes 20_1) die Hinzufügung von

$$dt\iint dS\left(\bar{k}\,\frac{\partial\vartheta}{\partial n}-\bar{k}'\,\frac{\partial\vartheta'}{\partial n}\right)$$

und diese beiden rechts und links hinzugefügten Theile müssen nun für sich einander gleich sein, da sie mit Flächenelementen multiplicirt sind, jene aber, die wir schon kennen, mit Raumelementen. Also haben wir, weil die Transformationen von der Grösse der Elemente nicht abhängen:

$$23_1)\quad \bar{k}\,\frac{\partial\vartheta}{\partial n}-\bar{k}'\,\frac{\partial\vartheta'}{\partial n}=X_n(u_0-u_0')+Y_n(v_0-v_0')+Z_n(w_0-w_0').$$

Die gestrichelten Buchstaben beziehen sich auf die Werthe der Grössen in der Umgebung in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche an der betreffenden Stelle. Setzen wir in 23_1) für die X_n, Y_n, Z_n ihre für die Oberfläche geltenden, aus den Gleichungen 12) zu entnehmenden Werthe, so geht die rechte Seite über in

$$\begin{gathered}[(u_0-u_0')\cos(n,x)+(v_0-v_0')\cos(n,y)+(w_0-w_0')\cos(n,z)]\\ [X_n\cos(n,x)+Y_n\cos(n,y)+Z_n\cos(n,z)]+\lambda[(u_0-u_0')^2\\ +(v_0-v_0')^2+(w_0-w_0')^2].\end{gathered}$$

Der erste Factor der ersten Zeile ist aber an der Grenzfläche gemäss 9) gleich Null und da der zweite als Druckgrösse endlich sein muss, bleibt nur die mit λ multiplicirte Grösse stehen. Es wird also

$$23_2)\quad \bar{k}\,\frac{\partial\vartheta}{\partial n}-\bar{k}'\,\frac{\partial\vartheta'}{\partial n}=\lambda[(u_0-u_0')^2+(v_0-v_0')^2+(w_0-w_0')^2].$$

Der Complex der hier vorgeführten Gleichungen bildet die Gesammtheit der Kirchhoff'schen Theorie von der Bewegung, Reibung und Wärmeleitung der Gase unter Berücksichtigung thermodynamischer Vorgänge. Die Gleichungen gelten, abgesehen von der isothermischen

Zustandsgleichung 13) ebenso für tropfbare Flüssigkeiten. 13) ist dann eben durch die isothermische Zustandsgleichung dieser Flüssigkeiten zu ersetzen. Die eigentlichen Bewegungsgleichungen sind die Gleichungen unter 1), 2), 3), 4), 13), 21), die Gleichungen 9), 10), 11), 12), 22), 23) stellen die an der Oberfläche des Gases zu erfüllenden Bedingungen dar. Die zu bestimmenden Grössen sind an Zahl 6, nämlich u, v, w, p, μ, ϑ, so viel als Bewegungsgleichungen da sind. Andere Grössen sind ϱ, ϱ', λ, $\bar{k}$, $\bar{k}'$, c_v, c_ϑ.

Bei der Anwendung der Gleichungen ist nun zu beachten, dass u, v, w, μ sich nicht allein deshalb ändern können, weil das Theilchen seine Lage wechselt (die Coordinaten), sondern auch weil die Geschwindigkeit überhaupt, unabhängig von der Lagenveränderung, mit der Zeit variirt, somit ist, wenn q eine der Grössen u, v, w, μ, p, ϑ bezeichnet

24) $$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} u + \frac{\partial q}{\partial y} v + \frac{\partial q}{\partial z} w, \quad q = u, v, w, \mu, p, \vartheta.$$

Ferner haben wir, indem

25) $$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \sigma$$

gesetzt wird:

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial x} - \varrho\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)$$
$$- \varrho\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z}\right) + 2\varrho' \frac{\partial \sigma}{\partial x},$$

oder

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial x} - \varrho\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)$$
$$- \varrho \frac{\partial \sigma}{\partial x} + 2\varrho' \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

In ähnlicher Weise sind alle anderen entsprechenden Grössen zu bilden. Setzt man hiernach zur Abkürzung noch

26) $$\Delta q = \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2}, \quad q = u, v, w,$$

27) $$(2\varrho' - \varrho) = \varrho^*,$$

so gehen also die Bewegungsgleichungen über in

28) $$\mu\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \mu X - \frac{\partial p}{\partial x} + \varrho \Delta u - \varrho^* \frac{\partial \sigma}{\partial x},$$
$$\mu\left(\frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z}\right) = \mu Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \varrho \Delta v - \varrho^* \frac{\partial \sigma}{\partial y},$$

$$28)\quad \begin{aligned} &\mu\left(\frac{\partial w}{\partial t}+u\frac{\partial w}{\partial x}+v\frac{\partial w}{\partial y}+w\frac{\partial w}{\partial z}\right)=\mu Z-\frac{\partial p}{\partial z}+\varrho\Delta w-\varrho^*\frac{\partial \sigma}{\partial z},\\ &\frac{\partial \mu}{\partial t}+u\frac{\partial \mu}{\partial x}+v\frac{\partial \mu}{\partial y}+w\frac{\partial \mu}{\partial z}=-\mu\sigma, \end{aligned}$$

Gleichungen, die ich der Vollständigkeit wegen anzuführen nicht unterlassen wollte.

Die Bewegung der Gase hat an dieser Stelle nur so weit Interesse, als sie mit thermodynamischen Vorgängen in Verbindung steht. Um jedoch die Bedeutung der in den Gleichungen vertretenen Grössen λ und ϱ zur Erscheinung kommen zu lassen, betrachte ich erst einen Fall ohne Rücksicht auf Wärmevorgänge.

Es sei eine Gasmasse gegeben, die sich nach oben und horizontal nach allen Richtungen ins Unendliche erstreckt, nach unten sei sie von einer festen, ruhenden Ebene begrenzt. Die Masse befinde sich in stationärer, das heisst mit der Zeit unveränderlicher Bewegung, und zwar sei die Bewegung überall parallel zur Unterlage gerichtet und in jeder Schicht überall die nämliche. Wärmezufuhr finde nicht statt.

Wir wählen die Bewegungsrichtung zur Axe der x, die Axe der z soll senkrecht nach oben führen, die xy-Ebene soll in die ebene Unterlage fallen. Dann ist, da die Bewegung auch stationär sein soll, und die Gleichungen 1) unmittelbar Anwendung finden:

$$v=w=0,\quad \frac{du}{dt}=0,\quad Z=-g,$$

wo g die beschleunigende Kraft der Schwere bedeutet. In horizontaler Richtung sollen überhaupt keine Kräfte wirken. Das giebt noch

$$X=Y=0.$$

Ferner soll in horizontaler Richtung die Bewegung überall die nämliche sein, also soll u von x unabhängig sein, dagegen kann u von z, der Höhe über der Unterlage, abhängen. Hiernach ist

$$\frac{d\mu}{dt}=0,\ X_x=Y_y=Z_z=p,\ X_y=Y_z=0,\ Z_x=-\varrho\frac{\partial u}{\partial z}=X_z.$$

Für jede zu der Grenzebene parallele Ebene ist

$$X_n=X_z=-\varrho\frac{\partial u}{\partial z},\quad Y_n=0,\quad Z_n=Z_z=p,$$

weil $\cos(n,x)=\cos(n,y)=0$, $\cos(n,z)=1$ ist.

Die Gleichungen unter 1) erfordern also

$$0=-\frac{\partial p}{\partial x}-\varrho\frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$

$$0=-\frac{\partial p}{\partial y},$$

$$0=-\mu g-\frac{\partial p}{\partial z}.$$

Da Wärmeänderungen und Temperaturverschiedenheiten nicht in Frage kommen sollen, ist nach dem Boyle'schen Gesetz [Gleichung 13)]

$$p = a\mu, \quad \mu = \frac{1}{a} p,$$

somit giebt die letzte Gleichung

$$p = \alpha e^{-\frac{zg}{a}}.$$

Der Druck nimmt in geometrischer Progression ab, wenn die Höhe in arithmetischer Progression wächst, und zwar so, wie wenn das Gas überhaupt ruhte. Von y kann p nicht abhängen wegen der zweiten Gleichung $\frac{\partial p}{\partial y} = 0$. Die erste Gleichung liesse noch eine lineare Abhängigkeit von x zu; allein wenn auch $u = 0$ wäre, das Gas also sich gar nicht bewegte, wäre $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$, und da die Einführung von u hinsichtlich der Grösse x nichts ändert, weil ja u gar nicht von x abhängt, muss überhaupt $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ sein, und α ist constant. Nun giebt die erste Gleichung

[illegible]

An der Unterlage ist $z =$ [illegible] also

[illegible]

Wir haben noch den Bedingungen an dieser Unterlage zu genügen. Die Bedingung [illegible] ist von selbst erfüllt, weil die v und w Null sind und [illegible] ist. Die Bedingung [illegible] 10) lässt die Werthe der Druckcomponenten an der Unterlage ermitteln, nämlich

$$[illegible] \; X_z = Y_z = 0.$$

$$[illegible] = a.$$

[illegible] 11₂) identisch [illegible] bewegen soll. Die Gleichung [illegible]

$$[illegible] = a.$$

[illegible]

Wäre λ unendlich gross, so müsste u_0 unendlich klein sein, zwischen λ und u_0 besteht also in sofern eine Beziehung, als eines sich reciprok wie das andere verhält, λ ist also eine Art Widerstand, den die Unterlage der Bewegung der sie unmittelbar berührenden Gastheilchen entgegensetzt. Sie bestimmt die Reibung der Gastheilchen gegen die Unterlage, die äussere Reibung, und ist der Coëfficient dieser äusseren Reibung. Ferner haben wir für zwei Punkte, die über einander im Abstande $d\,z$ sich befinden, als relative Geschwindigkeit

$$du = \frac{\lambda u_0}{\varrho}\, d z,$$

also wächst die relative Geschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen, wenn ϱ abnimmt, und nimmt ab, wenn ϱ wächst, somit ist ϱ nichts Anderes als der Coëfficient der inneren Reibung des Gases.

Ein zweites, nunmehr auch auf Wärmebewegungen sich beziehendes Beispiel sei folgendes: Ein Gas ströme stationär in einer langen horizontal verlaufenden Röhre vom Radius R, und zwar nur in deren Richtung und symmetrisch zu ihrer Axe. Die Axe der Röhre nehmen wir zur x-Axe, es ist dann wieder nur u von Null verschieden. $\frac{\partial u}{\partial x}$ bleibt als solches bestehen. Nennen wir den Abstand eines Gastheilchens von der Axe der Röhre r, so kann u nur von x und r abhängen, somit ist

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z},$$

aber es ist $z^2 + y^2 = r^2$, somit

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{y}{r}, \quad \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{z}{r}.$$

Hieraus folgt weiter

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\frac{y^2}{r^2} + \frac{\partial u}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial u}{\partial r}\frac{y^2}{r^3}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\frac{z^2}{r^2} + \frac{\partial u}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial u}{\partial r}\frac{z^2}{r^3}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y\,\partial z} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\frac{yz}{r^2} - \frac{\partial u}{\partial r}\frac{yz}{r^3}$$

und wir erhalten

$$X_x = p - (2\varrho - 2\varrho')\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$Y_y = p + 2\varrho'\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$Z_z = p + 2\varrho'\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$X_y = -\varrho \frac{\partial u}{\partial r} \frac{y}{r},$$

$$Y_z = 0,$$

$$Z_x = -\varrho \frac{\partial u}{\partial r} \frac{z}{r}.$$

Woraus noch folgt:

$$X_n = -\varrho \frac{\partial u}{\partial r},$$

$$Y_n = \left(p + 2\varrho' \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{y}{r},$$

$$Z_n = \left(p + 2\varrho' \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{z}{r},$$

$$N = p + 2\varrho' \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Von äusseren Kräften, auch von der Schwerkraft, sehen wir ganz ab.

Zufolge der Gleichungen 28) ist für die erste Bewegungsgleichung nunmehr

$$\mu u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \varrho \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \frac{y^2 + z^2}{r^2} + 2 \frac{\partial u}{\partial r} \frac{1}{r} - \frac{\partial u}{\partial r}\left(\frac{y^2 + z^2}{r^3}\right)\right] - (2\varrho' - \varrho) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Der Factor von ϱ reducirt sich auf

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r}\right).$$

In ähnlicher Weise sind die anderen Bewegungsgleichungen zu bilden, und es kommt hiernach

$$\text{a)} \quad \mu u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + (2\varrho - 2\varrho') \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \varrho \frac{\partial u}{\partial r} \frac{1}{r},$$

$$\text{b)} \quad 0 = -\frac{\partial p}{\partial y} + \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{y}{r} - 2\varrho' \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{y}{r},$$

$$\text{c)} \quad 0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{z}{r} - 2\varrho' \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{z}{r},$$

$$\text{d)} \quad u \frac{\partial \mu}{\partial x} = -\mu \frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\text{e)} \quad J c_v \frac{d\vartheta}{dt} - J c_\vartheta \frac{1}{\mu^2} \frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\mu} \left\{(2\varrho - 2\varrho') \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \varrho \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)\right\},$$

wobei zu beachten ist, dass

$$\text{f)}\quad \frac{d\vartheta}{dt} = u\,\frac{\partial \vartheta}{\partial x},\quad \frac{d\mu}{dt} = u\,\frac{\partial \mu}{\partial x}$$

ist.

Um die thermodynamische Gleichung e) zur Anwendung bringen zu können, ist Folgendes zu beachten: Die Gase sind schlechte Wärmeleiter, die Bewegung muss schon sehr langsam vor sich gehen, wenn ein Theilchen von seinen Nachbarn oder von der Umgebung Wärme aufnehmen soll; letzteres ist, wenn das Theilchen sehr nahe der Wandung zieht, eher der Fall als ersteres. Ist also die Röhre sehr eng, so werden die Bewegungen des Gases unter dem Gesichtspunkte isothermischer Processe zu betrachten sein, ist sie aber hinlänglich weit, wobei sie immer noch eng genug sein kann, so werden adiabatische Processe in Anspruch zu nehmen sein; die Bedingungen können ersetzt werden durch sehr langsame und rasche Bewegung. In beiden Fällen aber verhält sich ein Theilchen thermodynamisch auf seiner Bahn so, als ob es ruhte. Nimmt man hiernach zunächst $\bar{k} = 0$, so wird die Gleichung e) also

$$Jc_v\,\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}\,\frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\mu}\left\{(2\,\varrho - 2\,\varrho')\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \varrho\,\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2\right\}$$

zu setzen sein. Multiplicirt man die Gleichung b) mit $\frac{z}{r}$, die c) mit $\frac{y}{r}$ und zieht das letztere Product von dem ersteren ab, so ergiebt sich

$$\frac{\partial p}{\partial y}\,\frac{z}{r} - \frac{\partial p}{\partial z}\,\frac{y}{r} = 0.$$

Das kann nur sein, wenn p allein von r abhängt ausser von x, dann ist

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial r}\,\frac{y}{r},\quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial r}\,\frac{z}{r},$$

also die obige Gleichung identisch erfüllt. Somit werden die Gleichungen b) und c) einander gleich, sie geben beide nur eine Gleichung und wir haben, falls $\varrho' = \frac{1}{3}\,\varrho$ gesetzt werden darf (S. 255) — wir werden die Bedingung dafür bald kennen lernen — nunmehr in leichter Umformung

$$\text{a}')\quad \mu u\,\frac{\partial u}{\partial x} = -\,\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\varrho}{r}\,\frac{\partial r\,\frac{\partial u}{\partial r}}{\partial r} + \frac{4}{3}\,\varrho\,\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

$$\text{b}')\quad 0 = \frac{\partial}{\partial r}\left(p - \frac{1}{3}\,\varrho\,\frac{\partial u}{\partial x}\right),$$

$$\text{c}_1')\quad u\,\frac{\partial \mu}{\partial x} = -\,\mu\,\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\text{d}_1')\quad Jc_v\,u\,\frac{\partial \vartheta}{\partial x} - Jc_\vartheta\,\frac{1}{\mu^2}\,u\,\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\varrho}{\mu}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \frac{4}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right].$$

Zunächst fesselt unsere Aufmerksamkeit die Gleichung unter c_1), sie giebt unmittelbar

$$c_2') \quad \frac{\partial (\mu u)}{\partial x} = 0,$$

d. h. das Product aus Dichte und Geschwindigkeit ist für alle Lagen des Theilchens, in denen es der Axe der Röhre gleich nahe bleibt, gleich. Ist die Röhre hinlänglich lang und verfolgen wir ein Theilchen in gehöriger Entfernung von den Enden der Röhre, so ist seine Bahn jedenfalls der Axe parallel, also können wir auch sagen Dichte und Geschwindigkeit ändern sich auf der Bahn eines Theilchens reciprok zu einander, steigt diese, so fällt jene und umgekehrt. Hiernach geht die Gleichung unter d_1') auch über in

$$d_2') \quad J c_v u \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{J c_\vartheta}{\mu} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\varrho}{\mu} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \frac{4}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right].$$

Wir nehmen jetzt zwei Fälle in besondere Beachtung:

1. Die Röhre sei sehr eng. Dieses Beispiel wähle ich, weil daraus ein physikalisch sehr merkwürdiges Resultat folgt, welches noch nicht beachtet worden ist. u kann dann also nicht merklich von r abhängen. Ist aber u hinsichtlich r constant, so führt die erste Bedingung unter 12) sofort zu einer wichtigen Consequenz. Da nämlich alsdann $X_n = 0$ ist, so giebt sie $\lambda (u_0' - u_0) = 0$, und weil die Röhre ruhen sollte, muss $\lambda u_0 = 0$ sein. Ist nun λ von Null verschieden, so wird u_0 überhaupt Null, also das Gas bewegt sich überhaupt nicht. Die Reibung gegen die Wand lässt eine Bewegung nicht zu Stande kommen. Dadurch wird die Bedeutung von λ sehr klar. Für eine enge Röhre ist dieses anscheinend überraschende, bereits von O. E. Meyer bemerkte [1]) Ergebniss sehr leicht verständlich, denn der treibende Druck wirkt nur auf den ersten Querschnitt und ist darum nur sehr klein, weil der Querschnitt minimal ist, wogegen die Reibung längs der ganzen Fläche der Röhre wirkt, die unendlich gross ist gegen den Querschnitt.

Bewegung in engen Röhren geht also im Allgemeinen sehr langsam vor sich, wenn nicht die Röhrenwandung nur ganz geringe Reibung bietet. Das nehmen wir an und haben, weil bei Gasen $J c_\vartheta = p$ ist, zufolge d_2')

$$d_3') \quad J c_v u \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{4}{3} \frac{\varrho}{\mu} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2.$$

Geschieht nun die Bewegung des Gases nicht zu rasch und befindet sich die Röhre in überall gleich temperirter Umgebung, so ist es wahrscheinlich, dass ϑ längs der Röhre überall gleichen Werth besitzt, dann muss also auch u und ebenso p und μ von x unabhängig

[1]) Poggendorff's Annalen, Bd. 127, S. 253 ff. Die weitere Rechnung steht im Gegensatze zu der hier ausgeführten.

sein, das Gas bewegt sich wie wenn es als Ganzes durch die Röhre geschoben würde. Wenn Differenzen in der Bewegung vorhanden sein sollen, muss man entweder die Temperatur der Umgebung entsprechend reguliren — was experimentell kaum angehen wird, oder man muss die Bewegung rasch genug vor sich gehen lassen. Dann kann die Temperatur längs der Röhre so vertheilt sein wie die Bewegung, indem an irgend einer Stelle das ankommende Gas sich ausdehnt oder comprimirt und so die Temperatur an derselben immer gleich hoch erhält. λ muss dann klein genug sein. Im Uebrigen hätten wir, wenn $\mu u = c'$ gesetzt wird, wo c' eine Constante sein würde, nach a')

$$\text{a}'')\quad c'\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{4}{3}\varrho\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

also

$$c'u = -p + c'' + \frac{4}{3}\varrho\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Ferner

$$\text{b}'')\qquad p - \frac{1}{3}\varrho\frac{\partial u}{\partial x} = c''',$$

somit

$$\varrho\frac{\partial u}{\partial x} = c''' - c'' + c'u,$$

das heisst, indem $\dfrac{c''' - c''}{c'} = -\beta$ gesetzt wird,

$$\text{a}''')\qquad u = \alpha e^{\frac{c'}{\varrho}x} + \beta,$$

wo α eine neue Constante bedeutet, so dass weiter wird

$$\text{b}''')\quad p = \frac{1}{3}c'\left(\alpha e^{\frac{c'}{\varrho}x}\right) + c''',$$

$$\text{c}''')\quad \mu = \frac{c'}{u}.$$

Nun bleibt noch ϑ zu bestimmen. Da $\dfrac{p}{\mu} = R\vartheta$ und $\mu u = c'$ ist, so geht die Gleichung d_3') über in

$$Jc_v\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \frac{R\vartheta}{u}\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{4\varrho}{3c'}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 = 0.$$

Nach bekannten Regeln aus der Lehre der Differentialgleichungen erhält man hieraus

$$\vartheta = e^{-\int\frac{R}{Jc_v}\frac{d\log u}{dx}dx}\left[\gamma + \int\frac{4\varrho}{3c'Jc_v}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 e^{+\int\frac{R}{Jc_v}\frac{d\log u}{dx}dx}dx\right],$$

woraus folgen würde

$$\mathrm{d_1'''})\quad \vartheta = + u^{-\frac{R}{Jc_v}}\left[\gamma + \frac{4\varrho}{3c'Jc_v}\int\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 u^{+\frac{R}{Jc_v}}dx\right],$$

wo γ eine neue Constante bedeutet.

Die obige Gleichung für ϑ kann aber auch noch anders aufgefasst werden. Es ist $\mu u = c'$ also $u = \frac{c'}{\mu}$, aber $\frac{1}{\mu} = \frac{R\vartheta}{p}$, somit wird

$$\mathrm{d_2'''})\quad \vartheta = \frac{pu}{Rc'}.$$

Setzen wir dieses in die Differentialgleichung für ϑ ein, so dürfen keine Widersprüche hervortreten, sonst ist der Fall nicht realisirbar. Nun haben wir zufolge der Werthe von p und u

$$\mathrm{d_3'''})\quad Rc'\vartheta = \frac{1}{3}c'\alpha^2 e^{2\frac{c'}{\varrho}x} + \alpha e^{\frac{c'}{\varrho}x}\left(c''' + \frac{1}{3}c'\beta\right) + \beta c'''.$$

Das und den hieraus folgenden Werth für $\frac{\partial\vartheta}{\partial x}$ führen wir in die Differentialgleichung für ϑ ein und erhalten

$$\frac{Jc_v}{Rc'}\left[\frac{2}{3}\frac{c'^2}{\varrho}\alpha^2 e^{2\frac{c'}{\varrho}x} + \frac{\alpha c'}{\varrho}e^{\frac{c'}{\varrho}x}\left(c''' + \frac{1}{3}c'\beta\right)\right]$$
$$+ \frac{\alpha}{\varrho}\left(\frac{1}{3}c'\alpha e^{2\frac{c'}{\varrho}x} + c''' e^{\frac{c'}{\varrho}x}\right) = \frac{4\varrho}{3c'}\alpha^2\frac{c'^2}{\varrho^2}e^{2\frac{c'}{\varrho}x}.$$

Da diese Gleichung für alle Werthe von x gelten muss, so müssen die Factoren gleicher Potenzen von e gleich Null sein.

Die Gleichsetzung der Factoren von $e^{\frac{c'}{\varrho}x}$ giebt nur eine Beziehung zwischen den Constanten, die, weil deren vier vorhanden sind, immer erfüllt sein kann, denn offenbar sind nur drei willkürlich und durch das Experiment zu ermitteln. Die Beziehung lautet

$$\frac{Jc_v}{R}\left(c''' + \frac{1}{3}c'\beta\right) = -c''',$$

also eine Gleichung zwischen c''', c' und β.

Setzt man aber die Factoren von $e^{2\frac{c'}{\varrho}x}$ einander gleich, so folgt

$$\frac{Jc_v}{R} = \frac{3}{2},$$

das heisst wegen $R =$ … $_v$)

$$= 1{,}667,$$

also bekommen w… …Das Experiment unter der angegebenen … …öglich, wenn das

Gas einatomig ist, bei mehratomigen Gasen ist es überhaupt nicht ausführbar. Fast könnte man versucht sein, das Experiment zur Entscheidung vorzuschlagen, ob ein Gas einatomig ist oder nicht, wenn nicht die Schwierigkeiten der Ausführung so gross wären. Hätten wir nicht $\varrho' = \frac{1}{3}\varrho$ gemacht, so wären, wenn $2\varrho - 2\varrho' = \bar{\varrho}$, $\varrho - 2\varrho' = \varrho_1$ gesetzt wird, die entscheidenden Gleichungen

$$c'\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \bar{\varrho}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

$$p = \varrho_1 \frac{\partial u}{\partial x} + c''',$$

$$J c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{R\vartheta}{u}\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\bar{\varrho}}{c'}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2$$

und wir bekämen hiernach

$$u = \alpha e^{\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} + \beta,$$

$$p = c' \frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1} \alpha e^{\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} + c'''.$$

Es bleiben also alle Beziehungen ungeändert, und es ist nur für $\frac{1}{3}$ überall zu setzen $\frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1}$ und für $\frac{4}{3}\varrho$ zu setzen $\bar{\varrho}$, während an Stelle von ϱ überall $\bar{\varrho} - \varrho_1$ kommt, so wird

$$R c' \vartheta = \frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1} c' \alpha^2 e^{2\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} + \alpha e^{\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x}\left(c''' + \frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1} c'\beta\right) + \beta c'''$$

und die uns allein interessirende Bedingungsgleichung ergiebt

$$\frac{J c_v}{R} = \frac{\bar{\varrho} - \varrho_1}{2\varrho_1} = \frac{\varrho}{2(\varrho - 2\varrho')}.$$

Da wir nun gar kein Recht haben, die Möglichkeit des Experimentes für alle Gase zu bestreiten, können wir jetzt umgekehrt schliessen. Für einatomige Gase ist stets

$$\frac{\varrho}{2(\varrho - 2\varrho')} = \frac{3}{2}, \quad \varrho' = \frac{1}{3}\varrho,$$

weil $\frac{J c_v}{R}$ für diese Gase $\frac{3}{2}$ ist. Für mehratomige Gase haben wir, indem $\frac{R}{J c_v} = k - 1$ ist

$$\varrho' = \frac{3-k}{4}\,\varrho.$$

Das ist die Gleichung, auf die wir schon S. 255 hingewiesen haben.

Da k höchstens $\frac{5}{3}$ und mindestens 1 ist, liegt der Werth von ϱ' zwischen $\frac{1}{3}\,\varrho$ und $\frac{1}{2}\,\varrho$, er schwankt also nur relativ wenig. Für die wichtigen zweiatomigen Gase ist

$$\varrho' = \frac{2}{5}\,\varrho$$

und ϱ' wächst mit der Zahl der Atome.

Uebrigens haben wir noch

$$\overline{\varrho} = 2\,\varrho - 2\,\varrho' = \frac{k+1}{2}\,\varrho, \quad \varrho_1 = \varrho - 2\,\varrho' = \frac{k-1}{2}\,\varrho,$$

also liegt $\overline{\varrho}$ zwischen $\frac{4}{3}\,\varrho$ und ϱ, ϱ_1 zwischen $\frac{1}{3}\,\varrho$ und 0, beide nehmen mit wachsender Zahl der Atome um $\frac{1}{3}\,\varrho$ ab.

Gelänge es, aus Bewegungserscheinungen an Gasen ϱ und ϱ' oder $\overline{\varrho}$ und ϱ_1 zu ermitteln, so würde man die immer gewünschte Grösse k erhalten, es wäre

$$k = \frac{3\,\varrho - 4\,\varrho'}{\varrho} = \frac{\overline{\varrho} + \varrho_1}{\overline{\varrho} - \varrho_1},$$

und es würde sich wohl der Mühe lohnen, die Theorie und Praxis von Bewegungen auszuarbeiten, die diese Grössen $\overline{\varrho}$, ϱ_1 zu bestimmen gestatten. Das liegt jedoch dem Zwecke dieses Buches fern.

Die weitere Behandlung des Problems, welche lediglich in der Ableitung der Werthe der Constanten besteht, überlasse ich dem Leser. Das physikalische Ergebniss war mir das wichtige. Wie man die Constanten ableitet, ist klar, man nimmt für zwei Querschnitte drei der Grössenwerthe als bekannt an, z. B. p_1, p_2, u_2 oder p_1, p_2, ϑ_2 u. s. f. und hat dann drei Gleichungen zur Berechnung der drei Constanten, da die vierte durch die schon behandelte Bedingungsgleichung mitbestimmt ist.

Nur auf zwei Umstände mache ich noch aufmerksam. Die wichtige Constante c' bestimmt sich leicht gesondert von allen anderen, wenn man die Werthe von p und u für zwei Querschnitte kennt, nämlich es ist dann

$$c' = \frac{p_2 - p_1}{u_2 - u_1}\,\frac{\overline{\varrho} - \varrho_1}{\varrho_1} = \frac{p_2 - p_1}{u_2 - u_1}\,\frac{\varrho}{\varrho - 2\,\varrho'}$$

und stets positiv

Die relative Geschwindigkeitsänderung für zwei benachbarte Querschnitte ist

$$du = \alpha e^{\frac{c'}{\varrho} x} \frac{c'}{\varrho} dx,$$

also um so grösser je kleiner ϱ, was wieder der Bedeutung von ϱ entspricht.

2. Wir nehmen an, die Röhre besitze hinlängliche Weite, dass p, u, μ auch von r abhängig sein könnten. Sie sei ferner ringsum und ihrer ganzen Länge nach mit für Wärme undurchlässiger Substanz umgeben, es soll sich also um einen adiabatischen Vorgang handeln. Alsdann fällt in der Gleichung e) die linke Seite ganz fort. Rechts die von ϑ abhängigen Glieder fortzulassen, geht aber nur an, wenn $\lambda = 0$ ist, die Röhre selbst also keine Reibung bietet, sonst wäre, weil $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ sein müsste, wieder $u_0 = 0$, also überhaupt $u = 0$. Ist λ von Null verschieden, so muss der Wärmebewegung in der Röhre in Folge der Leitung Rechnung getragen werden, wenigstens sofern die Bewegung stationär sein soll.

Die Leitungsfähigkeit sei constant, ϑ hänge auch nur von x und r ab, dann ist

$$\bar{k}\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) = \bar{k}\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)$$

und die Gleichung e) ergiebt

$$e') \quad 0 = \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \bar{k}\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial r \frac{\partial \vartheta}{\partial r}}{\partial r}\right) + \bar{\varrho}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2.$$

Das reciproke Verhalten zwischen μ und u bleibt bestehen, es kann aber mit dem Abstande von der Axe variiren. Ferner führt die Bedingung

$$J c_v d\vartheta - J c_\vartheta \frac{1}{\mu^2} d\mu = 0$$

zu der bekannten adiabatischen Gleichung zwischen p und v oder p und ϑ oder μ und ϑ (s. S. 214), wobei $v = \frac{1}{\mu}$ ist.

Multipliciren wir sodann die Gleichung unter b) mit dr und integriren längs r von r_1 bis r_2, so folgt

$$p_{r_2} - p_{r_1} = \varrho_1 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{r_2} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{r_1}\right]$$

oder weil r von x nicht abhängt

$$p_{r_2} - p_{r_1} = \varrho_1 \frac{\partial}{\partial x}(u_{r_2} - u_{r_1}).$$

Somit schliessen wir:

Die Differenz der statischen Drucke senkrecht gegen zwei Stellen eines Querschnittes ist gleich der Aenderung der relativen Geschwindigkeit der einen Stelle gegen die andere für die Längeneinheit in Richtung der Axe. Sie ist um so grösser, je grösser die Reibung des Gases.

Multipliciren wir mit dx und integriren von x_1 bis x_2 in Richtung der Axe, so erhalten wir

$$\int_{x_1}^{x_2} (p_{r_2} - p_{r_1})\, dx = \varrho_1 [(u_{r_2} - u_{r_1})_{x_2} - (u_{r_2} - u_{r_1})_{x_1}].$$

Die Arbeitsdifferenz der statischen Drucke auf Wegen parallel zur Axe ist also proportional der Differenz der relativen Geschwindigkeit am Anfang und am Ende der Bahnen.

Beachten wir die Gleichungen auf S. 263, so folgt auch

$$(X_x)_{r_2} - (X_x)_{r_1} = -\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}),$$

$$(Y_y)_{r_2} - (Y_y)_{r_1} = -\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}),$$

$$(Z_z)_{r_2} - (Z_z)_{r_1} = -\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}),$$

$$(N_{r_2} - N_{r_1}) = -\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}).$$

Also bestehen für die dynamischen Druckdifferenzen senkrecht zu den Querschnitten und parallel zu ihnen die nämlichen Beziehungen wie für die statischen Druckdifferenzen, nur die Constanten sind andere. Alle diese Druckdifferenzen sind lediglich aus der Reibung hervorgegangen, ist diese Reibung Null, so sind es auch diese Druckdifferenzen.

Für einatomige Gase ist $\varrho_1 = \frac{1}{3}\varrho$, für unendlich atomige ist $\varrho_1 = 0$. Je grösser die in der Molekel enthaltene Zahl von Atomen ist, desto mehr werden die statischen Drucke parallel der Bewegungsrichtung in den einzelnen Punkten eines Querschnittes einander gleich, schliesslich erleiden alle Punkte eines Querschnittes gleichen statischen Druck in Richtung der Bewegung. Für den Druck quer zur Axe lässt sich etwas Aehnliches nicht voraussagen, da wir über das Verhältniss von ϱ zur Atomzahl keine Kenntniss haben[1].

Endlich erhellt, dass das Verhältniss der Druckdifferenzen in Richtung und quer zur Bewegung für alle Punktpaare eines Querschnittes das nämliche ist, wie die Punkte eines Paares auch zu einander liegen mögen und dass das Verhältniss der statischen Druck-

[1] Wahrscheinlich ist die Beziehung zwischen ϱ und ϱ' überhaupt vom Problem abhängig, worüber später.

differenzen zu den dynamischen zwischen $\pm \frac{1}{3}$ für einatomige, und 0 für unendlich atomige Gase schwankt, indem es $\pm \frac{k-1}{2}$ ist.

Diese Sätze gelten übrigens, wie eng oder wie weit die Röhre ist, und welche thermodynamischen Vorgänge mit der Bewegung verbunden sind, vorausgesetzt, dass diese Vorgänge die Bewegung nicht stören.

Weitere allgemeine Ergebnisse habe ich nicht ableiten können. Wir wollen nunmehr annehmen, dass vom Rohre ein Stück begrenzt werden kann, innerhalb dessen die Geschwindigkeit in allen von der Axe äquidistraten Punkten die nämliche ist, u also von x nicht abhängt. Der Fall bildet ein Gegenstück zu dem früher behandelten. Die Gleichungen gehen dann über in

$$\mathrm{a^V})\quad 0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\varrho}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u}{\partial r}\right),$$

$$\mathrm{b^V})\quad 0 = \frac{\partial p}{\partial r},$$

$$\mathrm{c^V})\quad 0 = u\frac{\partial \mu}{\partial x},$$

$$\mathrm{d^V})\quad 0 = \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \bar{k}\left[\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)\right].$$

Da in der ersten Gleichung das zweite Glied auf der ersten Seite nicht von x abhängt, muss $\frac{\partial p}{\partial x}$ nach x eine Constante sein, die zweite Gleichung zeigt, dass das Nämliche auch nach r der Fall ist. Setzen wir hiernach

$$p = \alpha x + \beta,$$

so sind α und β von x und r unabhängig.

Der Druck normal zur Axe wäre (nach S. 264) $N = p$, also in allen Punkten eines Querschnittes gleich und so gross, wie der Druck in Richtung der Axe.

Sodann haben wir

$$\frac{\alpha r}{\varrho} = \frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u}{\partial r}\right).$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$u = \frac{\alpha}{4\varrho}r^2 + b\log r + a.$$

Da indessen die Geschwindigkeit in der Axe nicht ∞ sein kann, muss $b = 0$ angenommen werden, und es bleibt

$$u = \frac{\alpha}{4\varrho}r^2 + a.$$

Ferner giebt c^V), wenn u von Null verschieden sein soll,

$$\mu = c,$$

woselbst c nur von r abhängen könnte, nicht von x.

Von den Oberflächenbedingungen haben wir zunächst die erste unter 12) zu beachten, sie giebt $X_n = -\lambda n_0$, oder weil

$$X_n = -\frac{\varrho}{r}\frac{\partial u}{\partial r}$$

ist (S. 264),

$$\frac{\alpha}{2} = \lambda u_0.$$

Nennen wir noch u' die Geschwindigkeit in der Axe, so hätten wir hiernach

$$u = \frac{\lambda u_0}{2\varrho} r^2 + u'.$$

Da μ nur von r abhängt, so kann zufolge der Gleichung

$$J c_v d\vartheta - J c_\vartheta \frac{d\mu}{\mu^2} = 0$$

auch ϑ nur von r abhängen, also geht die Gleichung d^V) über in

$$0 = \frac{\alpha^2}{4\varrho} r^2 + \frac{k}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)$$

und dieser zu genügen, steht nichts im Wege. Die vorausgesetzte Bewegung ist also bedingungslos auch thermodynamisch möglich. Die obige Gleichung ergiebt

$$\vartheta = \gamma + \gamma' \log r - \frac{\alpha^2}{64\varrho \bar{k}} r^4.$$

Wiederum muss $\gamma' = 0$ sein, es bleibt

$$\vartheta = \gamma - \frac{\alpha^2}{64\varrho k} r^4.$$

Die Bedingungsgleichung an der Oberfläche unter 22) verlangt, dass die Temperatur der Umgebung der Röhre in der ganzen Erstreckung denjenigen Werth hat, der der obigen Formel entspricht. Ist der Röhrenradius r', so haben wir für die Oberfläche

$$\vartheta' = \gamma - \frac{\alpha^2}{64\varrho k} r'^4.$$

Daraus ergiebt sich der Werth von γ und es wird

$$\vartheta = \vartheta' + \frac{\alpha^2}{64\varrho k}(r'^4 - r^4).$$

In der Bedingungsgleichung 23) kommt $\bar{k}$ nicht in Betracht, weil

an der Oberfläche der Röhre Leitung überhaupt nicht stattfinden soll, und da

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = -\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = \frac{\alpha^2 r^3}{16 \varrho k}$$

ist, so giebt diese Bedingung

$$\frac{\alpha^2 \mathfrak{r}^3}{16 \varrho} = \lambda \left(\frac{\alpha}{4 \varrho} \mathfrak{r}^2 + a\right)^2.$$

Es war aber $\frac{\alpha}{2} = \lambda u_0$, $a = u'$, also

$$\frac{\lambda u_0{}^2 \mathfrak{r}^3}{4 \varrho} = \left(\frac{\lambda u_0 \mathfrak{r}^2}{2 \varrho} + u'\right)^2.$$

Das ist eine Gleichung zwischen u' und u_0. Ist die Geschwindigkeit u' in der Axe bekannt, so bestimmt sich hieraus die Geschwindigkeit u_0 am Rande.

Ich habe die obigen Beispiele so eingehend behandelt, weil sie klar hervortreten lassen, worauf bei derartigen complicirten Problemen zu achten ist, und weil, wie bemerkt, andere Forscher zu anderen Ergebnissen gelangt sind, die mir nicht zweifelfrei scheinen.

Von den anderweitig behandelten Beispielen will ich nur eines wegen seiner Wichtigkeit anführen.

Es bildet eine Verbindung der beiden oben untersuchten. Das Gas ströme aus der Röhre aus in die freie Atmosphäre. Das Rohr sei so eng, dass der Strahl zunächst nur dünn ist. Später freilich verbreitert er sich durch den Widerstand der Luft, diesen Theil des Strahles schliessen wir aus, bleiben also in der Nähe der Mündung der Röhre; da der Strahl dünn ist, wird u nur von x abhängen. Das Gas soll sich aber so schnell bewegen, dass kein Theilchen beim Durchgange durch eine Stelle in der Röhre oder ausserhalb derselben Wärme aufzunehmen oder abzugeben Zeit hat. Der Vorgang sei also adiabatisch. Wir wollen auch von der Reibung im Strahl und gegen die Umgebung absehen. Die Gleichung unter a') giebt dann

$$\frac{1}{2} \frac{\partial (u^2)}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\mu \partial x}$$

oder

$$\frac{1}{2} u^2 = -\int \frac{dp}{\mu} + A.$$

Druck und Geschwindigkeit aussen an der Mündung seien p_2, u_2, innerhalb der Röhre an irgend einer Stelle p_1, u_1, dann ist

$$\frac{1}{2} (u_2^2 - u_1^2) = \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{\mu}.$$

Nun ist aber [Abschnitt 34, Gleichung 7)]

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{\mu}{\mu_1}\right)^k,$$

daher

$$\mu = \mu_1 \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}},$$

somit

$$\int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{\mu} = \frac{p_1^{\frac{1}{k}}}{\mu_1} \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p^{\frac{1}{k}}} = \frac{k}{k-1} \frac{p_1^{\frac{1}{k}}}{\mu_1} \left(p_1^{1-\frac{1}{k}} - p_2^{1-\frac{1}{k}}\right),$$

also

$$\frac{1}{2}(u_2^2 - u_1^2) = \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{\mu_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right)$$

$$= \frac{k}{k-1} R \vartheta_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right).$$

Für das Verhältniss der Temperaturen an den beiden Stellen haben wir

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

39. Maxwell's Theorie der Gase.

Es sei eine Gasmasse von bestimmter Temperatur, bei bestimmtem Drucke und bestimmter Dichte gegeben. Unter Dichte verstehen wir dabei die Anzahl aller Molekeln in einer Raumeinheit, multiplicirt mit der Masse einer Molekel, ist erstere n, letztere m, die Dichte μ, so ist also

$$\mu = n m.$$

Wenn das Gas sich in thermischem und mechanischem Gleichgewichte befindet, ändert sich im Durchschnitt nichts in seinem Verhalten, ein jedes Raumelement $dx\, dy\, dz$ behält im Durchschnitt die gleiche Zahl von Molekeln, und diese Molekeln haben im Durchschnitt immer dieselbe Geschwindigkeit, dieselbe lebendige Kraft, dieselbe Zahl von Zusammenstössen u. s. f. Bezeichnet überhaupt Q irgend eine Grösse, die sich auf das Verhalten der Molekeln bezieht, so ist also im Durchschnitt Q immer dasselbe. Nach früheren Entwickelungen (S. 142) ist dieser Durchschnittswerth

1) $$\overline{Q} = \iiint f(\xi, \eta, \zeta)\, Q\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

wo f die Wahrscheinlichkeit angiebt, dass eine Molekel die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hat. Multipliciren wir beiderseits mit n und

setzen $nf = F$, so bedeutet F die Anzahl aller Molekeln in der Raumeinheit, welche Geschwindigkeiten ξ, η, ζ haben, und es wird

2) $$n\overline{Q} = \iiint F(\xi, \eta, \zeta)\, Q\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Nun mögen in dem Gase irgend welche Veränderungen vor sich gehen, dann können sich ändern 1. die im Raumelemente enthaltene Zahl von Molekeln, indem etwa in der Zeit dt mehr Molekeln in dieses Element eintreten, als aus ihm austreten; 2. die Geschwindigkeiten der Molekeln, indem etwa beschleunigende Kräfte wirksam sind; 3. die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Molekeln.

Bezeichnen wir die hierdurch eintretende Aenderung von $n\overline{Q}$ in der Zeit dt mit $\frac{d\, n\overline{Q}}{dt}\, dt$, so wird also diese Grösse aus drei Theilen bestehen, welche diesen angeführten drei möglichen von einander unabhängigen Aenderungen im Verhalten der Molekeln entsprechen.

Die Geschwindigkeiten seien jetzt ξ', η', ζ'. Das Raumelement sei beliebig begrenzt, dS sei ein Flächenelement desselben, ν' die nach dem Inneren gezogene Normale. Innerhalb der Zeit dt können nur diejenigen Molekeln in das Raumelement eintreten oder aus demselben austreten, die in Richtung der Normale den Weg $\frac{d\nu'}{dt}\, dt$ zurücklegen. Durch das Flächenelement dS gehen davon $\frac{d\nu'}{dt}\, dt\, dS$. Es ist aber

$$\frac{d\nu'}{dt} = \xi' \cos(\nu', x) + \eta' \cos(\nu', y) + \zeta' \cos(\nu', z),$$

somit geht F über in

$$F + F\, dt\, [\xi' \cos(\nu', x) + \eta' \cos(\nu', y) + \zeta' \cos(\nu', z)]\, dS.$$

Integriren wir jetzt über die ganze Oberfläche des Raumelementes, dessen Volumen wir mit $d\tau$ bezeichnen, so erhalten wir die Aenderung von $n\overline{Q}\, d\tau$ durch alle in $d\tau$ eintretenden oder austretenden Molekeln. Diese Aenderung ist

$$d\tau\, \Delta_1 (n\overline{Q}) = dt \iiint F(\xi', \eta', \zeta') \iint [Q\xi' \cos(\nu', x) + Q\eta' \cos(\nu', y) + Q\zeta' \cos(\nu', z)]\, dS\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'.$$

Nach einem bekannten, schon oft angewandten Satze aus der Analysis ist dieses, in dem noch F durch nf ersetzt wird

$$\Delta_1 (n\overline{Q}) = -\, dt \iiint f(\xi', \eta', \zeta') \left(\frac{\partial\, n Q \xi'}{\partial x} + \frac{\partial\, n Q \eta'}{\partial y} + \frac{\partial\, n Q \zeta'}{\partial z} \right) d\xi'\, d\eta'\, d\zeta',$$

also

$$\Delta_1 (n\overline{Q}) = -\, dt \left(\frac{\partial\, n \overline{\xi' Q}}{\partial x} + \frac{\partial\, n \overline{\eta' Q}}{\partial y} + \frac{\partial\, n \overline{\zeta' Q}}{\partial z} \right),$$

wo $\overline{\xi' Q}, \overline{\eta' Q}, \overline{\zeta' Q}$ die Mittelwerthe von $\xi' Q, \eta' Q, \zeta' Q$ darstellen.

Die zweite Aenderung sollte eintreten, indem sich die Geschwindigkeiten ξ', η', ζ' ändern, wobei sie in $\xi' + d\xi'$, $\eta' + d\eta'$, $\zeta' + d\zeta'$ übergehen. Ist aber Q überhaupt eine Function von ξ', η', ζ', so bedingen diese Aenderungen die Aenderung von Q selbst um

$$\frac{\partial Q}{\partial \xi'} d\xi' + \frac{\partial Q}{\partial \eta'} d\eta' + \frac{\partial Q}{\partial \zeta'} d\zeta'.$$

Daher ist die zweite Aenderung von $n\overline{Q}$

$$\varDelta_2(n\overline{Q}) = n\left(\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'} d\xi'} + \overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'} d\eta'} + \overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'} d\zeta'}\right).$$

Die Aenderungen $d\xi', d\eta', d\zeta'$ seien nun dadurch hervorgebracht, dass irgend welche beschleunigende Kräfte von den Componenten X, Y, Z gewirkt haben. Nach den Lehren der Mechanik ist dann $d\xi' = X dt$, $d\eta' = Y dt$, $d\zeta' = Z dt$, somit

$$\varDelta_2(n\overline{Q}) = n\,dt\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'}} + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'}}\right).$$

Die dritte Aenderung von $n\overline{Q}$ bestimmt sich je nach der Grössenart, die wir Q zuschreiben, wir bezeichnen sie mit $\frac{D(n\overline{Q})}{Dt}$, oder, weil die Zusammenstösse n nicht ändern können, durch $n\frac{D(\overline{Q})}{Dt}$. Hiernach haben wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial(n\overline{Q})}{\partial t} &= \frac{\varDelta_1(n\overline{Q})}{dt} + \frac{\varDelta_2(n\overline{Q})}{dt} + n\frac{D(\overline{Q})}{Dt}\\ &= -\left(\frac{\partial n\overline{\xi' Q}}{\partial x} + \frac{\partial n\overline{\eta' Q}}{\partial y} + \frac{\partial n\overline{\zeta' Q}}{\partial z}\right) + n\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'}}\right.\\ &\quad \left. + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'}}\right) + n\frac{D(\overline{Q})}{Dt}.\end{aligned}$$

Abgesehen von Dissociationserscheinungen, wodurch Molekeln zerlegt werden, ist die Masse m einer Molekel constant und da $nm = \mu$ sein sollte, erhalten wir

$$\text{I}_1)\quad \frac{\partial \mu\overline{Q}}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \mu\overline{\xi' Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu\overline{\eta' Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu\overline{\zeta' Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'}} + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'}}\right) + \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

Von dieser Gleichung ausgehend hat **Maxwell** die Theorie der Gase entwickelt. Zunächst enthält sie nichts, was sich besonders auf Gase bezöge, sie enthält eigentlich überhaupt nichts als einen Haupt-
Mechanik. Die Eigenschaften der Gase müssen erst in sie
'erden.

Ferner ist zu bemerken, dass die Function Q ganz und gar willkürlich ist, sie muss nur so beschaffen sein, dass sich von ihr und ihren Producten mit μ, ξ', η', ζ' und von ihren Differentialquotienten bestimmte Mittelwerthe bilden lassen. Aber gerade die Unbestimmtheit dieser Function macht die obige Gleichung so vielseitig verwendbar, denn man kann nun andere und andere Werthe für sie annehmen und erhält neue und neue Beziehungen.

Um eine erste und Haupteigenschaft der Gase einzuführen, setzen wir von den Gasen wie früher voraus, dass ihre Theilchen, wenn das Gas in Ruhe sich befindet, nach allen möglichen Richtungen und mit allen möglichen Geschwindigkeiten unterschiedslos sich bewegen; sind dann ξ, η, ζ diese Geschwindigkeiten, so haben wir hiernach

3) $$\overline{\xi} = \overline{\eta} = \overline{\zeta} = 0.$$

Wenn aber das Gas als solches eine Bewegung hat, deren Componenten u, v, w darstellen, so sind in jedem Moment die wirklichen Geschwindigkeiten einer Molekel

4) $$\begin{aligned} \xi' &= \xi + u, \\ \eta' &= \eta + v, \\ \zeta' &= \zeta + w. \end{aligned}$$

Bilden wir hiervon die Mittelwerthe, so ergiebt dieses

5_1) $$\begin{aligned} \overline{\xi'} &= \overline{u}, \\ \overline{\eta'} &= \overline{v}, \\ \overline{\zeta'} &= \overline{w}. \end{aligned}$$

Weiter lehrt aber die Gastheorie, dass man für ξ, η, ζ auch dann im Mittel soll Null bekommen, wenn man die Zeit, innerhalb deren man die Mittel rechnet, unmerkbar klein annimmt. Aendern sich also u, v, w nicht selbst wie die Molekularbewegungen, so dürfen wir ihre Mittelwerthe ihren momentanen Werthen gleich setzen, und dann wird

5_2) $$\begin{aligned} \overline{\xi'} &= u, \\ \overline{\eta'} &= v, \\ \overline{\zeta'} &= w. \end{aligned}$$

Das erste Glied der Gleichung I_1) rechts giebt nach Einführung der Werthe für ξ', η', ζ'

$$\frac{\partial \mu \overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta Q}}{\partial z} + \mu u \frac{\partial \overline{Q}}{\partial x} + \mu v \frac{\partial \overline{Q}}{\partial y} + \mu w \frac{\partial \overline{Q}}{\partial z} \\ + \overline{Q} \left\{ \frac{\partial \mu u}{\partial x} + \frac{\partial \mu v}{\partial y} + \frac{\partial \mu w}{\partial z} \right\}.$$

Im zweiten Gliede wird

$$\frac{\overline{\partial Q}}{\partial \xi'} = \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \xi} = \frac{\overline{\partial Q}}{\partial u}, \quad \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \eta'} = \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \eta} = \frac{\overline{\partial Q}}{\partial v}, \quad \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \zeta'} = \frac{\overline{\partial Q}}{\partial \zeta} = \frac{\overline{\partial Q}}{\partial w},$$

weil ja ξ, η, ζ und ξ', η', ζ' immer in der Verbindung zu $\xi' = \xi + u$, $\eta' = \eta + v$, $\zeta' = \zeta + w$ enthalten sind. Somit bekommen wir

$$\mu\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial t} + u\frac{\partial \overline{Q}}{\partial x} + v\frac{\partial \overline{Q}}{\partial y} + w\frac{\partial \overline{Q}}{\partial z}\right) + \overline{Q}\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial \mu u}{\partial x} + \frac{\partial \mu v}{\partial y} + \frac{\partial \mu w}{\partial z}\right)$$

$$= -\left(\frac{\partial \mu \overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\overline{\partial Q}}{\partial u} + Y\frac{\overline{\partial Q}}{\partial v} + Z\frac{\overline{\partial Q}}{\partial w}\right)$$

$$+ \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

Einer früheren Schreibweise zufolge setzen wir allgemein

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + u\frac{\partial q}{\partial x} + v\frac{\partial q}{\partial y} + w\frac{\partial q}{\partial z}$$

und erhalten

$$\text{I}_2)\quad \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} + \overline{Q}\left[\frac{d\mu}{dt} + \mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]$$

$$= -\left(\frac{\partial \mu \overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\overline{\partial Q}}{\partial u} + Y\frac{\overline{\partial Q}}{\partial v} + Z\frac{\overline{\partial Q}}{\partial w}\right)$$

$$+ \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

Die Schwierigkeit der Anwendung dieser Gleichung beruht darin, dass wir das Glied $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ nicht allgemein zu bestimmen vermögen. Wir führen daher erst solche Eigenschaften der Gase ein, die durch die Stösse der Molekeln überhaupt keine Aenderung erfahren. Dahin gehört 1. die Masse, die bei allen Vorgängen und überhaupt bei allen Substanzen weder vermehrt, noch vermindert werden kann; 2. die mittlere Bewegung der Molekeln als solcher ohne Rücksicht auf die sonstige Bewegung des Gases; 3. die mittlere lebendige Kraft der reinen Molekularbewegung.

Zu 2. und 3. ist aber noch etwas Besonderes zu bemerken. Wenn nämlich Aenderungen in der durch u, v, w charakterisirten Bewegung nicht plötzlich vorfallen, nehmen wir an und dürfen das thun, dass, ehe ein merkliches Anwachsen oder Abfallen der u, v, w eingetreten ist, schon eine Anzahl von Zusammenstössen zwischen den Molekeln stattgefunden haben. Davon ist die Folge, dass nicht allein $\overline{\xi}$, $\overline{\eta}$, $\overline{\zeta}$ und $\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ unverändert durch Stösse bleiben, sondern auch $\overline{\xi'}$, $\overline{\eta'}$, $\overline{\zeta'}$; $\overline{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2}$, wenigstens bis zu einem gewissen Grade,

so dass die Aenderungen dieser Grössen, wo wir sie zu ermitteln haben, klein ausfallen werden.

1. Sei also $Q = M$ gleich der Masse irgend eines Theiles des Gases, dann ist also M gänzlich unveränderlich, folglich $\frac{dM}{dt} = 0$, u. s. f. Die Gleichung geht dann über in

$$\text{II}_1) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Das ist nichts anderes als die Continuitätsbedingung, die wir schon unter 2) im vorigen Abschnitte kennen gelernt haben und wie man sieht, besagt sie auch nichts anderes als diese Continuitätsbedingung. Vermöge der Gleichungen unter 5_1) kann man auch schreiben

$$\text{II}_2) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial\overline{\xi'}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\eta'}}{\partial y} + \frac{\partial\overline{\zeta'}}{\partial z}\right).$$

Wir können jetzt in der Gleichung I_2) das mit Q multiplicirte Glied fortlassen und erhalten so

$$\text{I}_3) \quad \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} = -\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial\mu\overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial\mu\overline{\zeta Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\overline{\partial Q}}{\partial u} + Y\frac{\overline{\partial Q}}{\partial v} + Z\frac{\overline{\partial Q}}{\partial w}\right) + \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

2. Wir nehmen nun der Reihe nach $Q = \xi', \eta', \zeta'$. Sind die Componenten u, v, w im Verhältniss zu den ξ, η, ζ nicht zu gross und gehen ihre etwaigen Veränderungen nicht plötzlich vor sich, so haben wir also

$$\frac{D\overline{\xi'}}{Dt} = \frac{D\overline{\eta'}}{Dt} = \frac{D\overline{\zeta'}}{Dt} = 0.$$

Nun ist aber für $Q = \xi'$

$$\frac{\overline{\partial Q}}{\partial u} = \frac{\overline{\partial \xi'}}{\partial u} = \frac{\overline{\partial \xi}}{\partial u} + \frac{\partial u}{\partial u} = \frac{\partial u}{\partial u} = 1,$$

weil ξ von u nicht abhängen kann, und

$$\frac{\overline{\partial Q}}{\partial v} = \frac{\overline{\partial \xi'}}{\partial v} = \frac{\partial Q}{\partial w} = \frac{\overline{\partial \xi'}}{\partial w} = 0$$

und ähnlich verhält es sich, wenn für Q die anderen Componenten gesetzt werden; hiernach bekommen wir, indem auch

$$\frac{d\overline{\xi'}}{dt} = \frac{du}{dt}, \quad \frac{d\overline{\eta'}}{dt} = \frac{dv}{dt}, \quad \frac{d\overline{\zeta'}}{dt} = \frac{dw}{dt}$$

sein muss, weil ja $\overline{\xi} = \overline{\eta} = \overline{\zeta} = 0$ ist

$$\begin{aligned}
&\mu \frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial \mu \overline{\xi' \xi}}{\partial x} - \frac{\partial \mu \overline{\xi' \eta}}{\partial y} - \frac{\partial \mu \overline{\xi' \zeta}}{\partial z}, \\
\mathrm{III}_1)\quad &\mu \frac{dv}{dt} = \mu Y - \frac{\partial \mu \overline{\eta' \xi}}{\partial x} - \frac{\partial \mu \overline{\eta' \eta}}{\partial y} - \frac{\partial \mu \overline{\eta' \zeta}}{\partial z}, \\
&\mu \frac{dw}{dt} = \mu Z - \frac{\partial \mu \overline{\zeta' \xi}}{\partial x} - \frac{\partial \mu \overline{\zeta' \eta}}{\partial y} - \frac{\partial \mu \overline{\zeta' \zeta}}{\partial z}.
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen fallen mit den früher unter 1) in Abschnitt 3 gegebenen Gleichungen für ein Gas zusammen, wenn wir die Druckcomponenten definiren durch

$$\mathrm{IV}_1)\quad \begin{aligned}
X_x &= \mu \overline{\xi' \xi}, \\
Y_y &= \mu \overline{\eta' \eta}, \\
Z_z &= \mu \overline{\zeta' \zeta}, \\
X_y &= \mu \overline{\xi' \eta},\ Y_x = \mu \overline{\eta' \xi}, \\
Y_z &= \mu \overline{\eta' \zeta},\ Z_y = \mu \overline{\zeta' \eta}, \\
Z_x &= \mu \overline{\zeta' \xi},\ X_z = \mu \overline{\xi' \zeta}.
\end{aligned}$$

Da wir beispielsweise haben

$$\overline{\xi \xi'} = \overline{\xi (\xi + u)} = \overline{\xi^2} + \overline{\xi u}$$

und u, während ξ alle möglichen Beträge annimmt, sich wie unveränderlich verhalten soll, so wird, weil $\bar{\xi} = 0$ sein soll

$$\overline{\xi \xi'} = \overline{\xi^2} \text{ u. s. f.}$$

Unter diesen Umständen ist

$$\begin{aligned}
&\mu \frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial \mu \overline{\xi^2}}{\partial x} - \frac{\partial \mu \overline{\xi \eta}}{\partial y} - \frac{\partial \mu \overline{\xi \zeta}}{\partial z}, \\
&\mu \frac{dv}{dt} = \mu Y - \frac{\partial \mu \overline{\eta \xi}}{\partial x} - \frac{\partial \mu \overline{\eta^2}}{\partial y} - \frac{\partial \mu \overline{\eta \zeta}}{\partial z}, \\
&\mu \frac{dw}{dt} = \mu Z - \frac{\partial \mu \overline{\zeta \xi}}{\partial x} - \frac{\partial \mu \overline{\zeta \eta}}{\partial y} - \frac{\partial \mu \overline{\zeta^2}}{\partial z};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X_x &= \mu \overline{\xi^2}, \\
Y_y &= \mu \overline{\eta^2}
\end{aligned}$$

Y_z,

woselbst … nur die Molekül… geschwin… ligkeiten … …stigen …

Wir können die Gleichungen unter III_2) benutzen, um aus der Hauptgleichung die Kraftcomponenten X, Y, Z zu eliminiren. Wir erhalten

$$
\begin{aligned}
\mathrm{I}_4)\quad \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} = &-\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi Q}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta Q}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta Q}}{\partial z}\right)+\mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}\\
&+\left(\mu\frac{du}{dt}+\frac{\partial\mu\overline{\xi^2}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\\
&+\left(\mu\frac{dv}{dt}+\frac{\partial\mu\overline{\eta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta^2}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\eta\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\\
&+\left(\mu\frac{dw}{dt}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta^2}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}.
\end{aligned}
$$

Die Gleichung kann noch in sehr verschiedener Weise geschrieben werden. Betrachten wir nämlich Q in seiner Eigenschaft als Function von u, v, w und bezeichnen es dann mit $Q(u, v, w)$, so ist

$$
\begin{aligned}
\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{u,v,w} &+ \frac{\partial Q(u,v,w)}{\partial u}\frac{du}{dt}+\frac{\partial Q(u,v,w)}{\partial v}\frac{dv}{dt}\\
&+\frac{\partial Q(u,v,w)}{\partial w}\frac{dw}{dt}
\end{aligned}
$$

und hier bedeutet bei $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ der Index u, v, w, dass bei der Bildung von $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{u,v,w}$ die u, v, w wie Constanten zu behandeln sind.

Also haben wir auch

$$
\begin{aligned}
\mathrm{I}_5)\quad \mu\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w}-\mu\frac{D\overline{Q}}{Dt} = &-\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi Q}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta Q}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta Q}}{\partial z}\right)\\
&+\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi^2}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\\
&+\left(\frac{\partial\mu\overline{\eta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta^2}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\eta\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\\
&+\left(\frac{\partial\mu\overline{\zeta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta^2}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}
\end{aligned}
$$

und in noch anderer Anordnung

$$
\begin{aligned}
\mathrm{I}_6)\quad \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt} = \mu\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w}&\\
+\frac{\partial}{\partial x}&\left(\mu\overline{\xi Q}-\mu\overline{\xi^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\mu\overline{\xi\eta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\mu\overline{\xi\zeta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)\\
&\ldots-\mu\overline{\eta\xi}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\mu\overline{\eta^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\mu\overline{\eta\zeta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)
\end{aligned}
$$

$$+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu\overline{\zeta Q}-\mu\overline{\zeta\xi}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\mu\overline{\zeta\eta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\mu\overline{\zeta^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)$$

$$+\mu\left\{\overline{\xi^2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}+\overline{\eta^2}\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}+\overline{\zeta^2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}+\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\right.\right.$$

$$\left.+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\right)+\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}+\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\right)+\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\right.$$

$$\left.\left.+\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)\right\}.$$

3. Sei endlich $Q=\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2$. Unter den angegebenen Bedingungen für u, v, w haben wir $\frac{D\overline{Q}}{Dt}=0$, es ist aber

$$\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2=u^2+v^2+w^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2+2(\xi u+\eta v+\zeta w),$$

also indem wir uns an die Form unter I_6) halten, weil

$$\overline{\xi}=\overline{\eta}=\overline{\zeta}=0$$

ist

$$\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w,}=\frac{d\,\overline{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}{dt},$$

$$\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}=2u,\quad\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}=2v,\quad\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}=2\overline{w}.$$

Aus den letzteren drei Gleichungen folgt beispielsweise

$$\overline{\xi Q}-\overline{\xi^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\overline{\xi\eta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\overline{\xi\zeta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}=\overline{\xi^3}+\overline{\xi\eta^2}+\overline{\xi\zeta^2}+2\overline{\xi^2}u$$

$$+2\overline{\xi\eta}v+2\overline{\xi\zeta}w+\overline{\xi}(u^2+v^2+w^2)-2\overline{\xi^2}u-2\overline{\xi\eta}v-2\overline{\xi\zeta}w,$$

$$=\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)},$$

weil wieder $\overline{\xi}=0$ u. s. f. ist. Hiernach wird

$$\text{V}_1)\quad\mu\frac{d\,\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{dt}=-\frac{\partial\mu\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{\partial x}$$

$$-\frac{\partial\mu\overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{\partial y}-\frac{\partial\mu\overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{\partial z},$$

$$-2\mu\left\{\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y}+\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}+\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right.$$

$$\left.+\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)+\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\right\}.$$

Beachtet man die Gleichungen unter IV_2), so können die Glieder [illegible] zweiten Zeile auch geschrieben werden

$$- 2 \left\{ X_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial v}{\partial y} + Z_z \frac{\partial w}{\partial z} + X_y \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) + Y_z \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + Z_x \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) \right\}.$$

Indem wir aber hierin für X_x, Y_y, Y_z ihre Werthe aus ihren mechanischen Definitionsgleichungen eintragen, gehen die drei ersten Glieder über in

$$2 \left\{ - p \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2 \varrho \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - 2 \varrho' \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 \right\}$$

oder in

$$2 \left\{ \frac{p}{\mu} \frac{d\mu}{dt} + 2 \varrho \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2 \varrho'}{\mu^2} \left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2 \right\}.$$

Die mit X_y, Y_z, Z_x multiplicirten aber geben

$$\varrho \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right].$$

Also hätten wir auch

$$\text{V}_2) \quad \frac{1}{2} \frac{d\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{dt} - \frac{p}{\mu^2} \frac{d\mu}{dt}$$

$$= \frac{1}{\mu} \left\{ - \frac{1}{2} \frac{\partial \mu \overline{\xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \mu \overline{\eta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{\partial y} \right.$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial u \overline{\zeta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{\partial z}$$

$$+ 2 \varrho \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2 \varrho'}{\mu^2} \left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2$$

$$\left. + \varrho \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right] \right\}.$$

Beachtet man nun noch, dass für ideale Gase $p = J c \vartheta$ ist, so ergiebt die Vergleichung mit der Formel 21) im voraufgehenden Abschnitte, dass diese ihr ganz und gar entspricht, wenn man setzt

$$\text{VI}_1) \begin{cases} \frac{1}{2} \overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = J c_v \vartheta, \\ - \frac{1}{2} \overline{\mu \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \; - \frac{1}{2} \overline{\mu \eta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \\ = \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \; - \frac{1}{2} \overline{\mu \zeta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \end{cases}$$

Gelten diese Beziehungen, so haben wir auch die fünfte Hauptgleichung für die Bewegung der Gase wiedergefunden.

Die erste dieser Beziehungen ist uns bereits geläufig, sie entspricht ganz und gar der Annahme, die wir über den Zusammenhang zwischen Temperatur und lebendiger Kraft der Molekularbewegung idealer Gase gemacht haben (insbesondere Abschnitt 30).

Die folgenden Beziehungen scheinen weniger leicht verständlich zu sein. Es ist aber zu beachten, dass zufolge der Fourier'schen Theorie der Wärmebewegung die

$$-\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \quad -k\frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \quad -\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

die Componenten der Wärmeströmung in Richtung der Coordinatenaxen darstellen, bezeichnen wir diese Componenten mit q_x, q_y, q_z, so wird hiernach

$$\text{VI}_2)\quad q_x = \frac{1}{2}\,\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}, \quad q_y = \frac{1}{2}\,\overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)},$$

$$q_z = \frac{1}{2}\,\overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}.$$

Wenn keine Wärmebewegung stattfindet, wird man die rechts stehenden Grössen schon deshalb gleich Null zu setzen haben, weil der eine Factor nur positive Beträge annehmen kann, während der andere Factor positive und negative in gleichem Maasse besitzt. Findet Wärmeströmung statt, so ist dieses also nicht zulässig. In der That findet dann auch der Transport von Molekularenergie nach einer Richtung vornehmlich statt, nach derjenigen, wohin die Wärmebewegung geht.

Das steht also jedenfalls fest; wir können auf dem hier eingeschlagenen Wege Gleichungen ableiten, die mit den aus rein mechanischen und thermodynamischen Erwägungen ermittelten in der Form übereinstimmen, und in der Verbindung der mechanischen und thermischen Grössen mit den kinetischen braucht ein Widerspruch nicht zu bestehen.

Indessen ist noch nicht viel gewonnen, wenn es nicht gelingt, für die Mittelwerthe Ausdrücke durch die bekannten Grössen zu erlangen. Maxwell hat nachgewiesen, dass das in der That möglich ist, allerdings unter einer besonderen Voraussetzung, von der nachher die Rede sein soll. Der Grundgedanke besteht darin, dass er zeigt, wie sich die Function $\frac{D}{Dt}$ von diesen Grössen einmal durch die bekannten Grössen und dann auch durch diese Grössen selbst darstellen lässt. Durch Gleichsetzung erhält er dann diese gesuchten Grössen.

Wir brauchen nur

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt}$$

zu b[illegible]deren entsprechenden sind durch Vertauschung der Buc[illegible]ten.

4. Also wir setzen

$$Q = \xi'^2 = \xi^2 + 2\xi u + u^2, \quad \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = 2u,$$

somit nach I_5)

$$\text{VII}_1)\quad \mu \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \mu \frac{d\overline{\xi^2}}{dt} + \frac{\partial \mu \overline{\xi^3}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta \xi^2}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta \xi^2}}{\partial z} + 2\left(\mu \overline{\xi^2} \frac{\partial u}{\partial x} + \mu \overline{\xi \eta} \frac{\partial u}{\partial y} + \mu \overline{\xi \zeta} \frac{\partial u}{\partial z}\right).$$

5. Sodann

$$Q = \xi' \eta' = \xi \eta + \xi v + \eta u + u v, \quad \frac{\partial Q}{\partial u} = \eta + v, \quad \frac{\partial Q}{\partial v} = \xi + u,$$

also

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = v, \quad \frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = u$$

und

$$\text{VIII}_1)\quad \mu \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} = \mu \frac{d\overline{\xi\eta}}{dt} + \frac{\partial \mu \overline{\xi^2 \eta}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{\eta^2 \xi}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{\xi \eta \zeta}}{\partial z} + \mu \overline{\xi^2} \frac{\partial v}{\partial x} + \mu \overline{\eta^2} \frac{\partial u}{\partial y} + \mu \overline{\xi \eta} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) + \mu \overline{\eta \zeta} \frac{\partial u}{\partial z} + \mu \overline{\zeta \xi} \frac{\partial v}{\partial z}.$$

Wenn Gase sich in Ruhe befinden, ist mit sehr grosser Annäherung

$$6)\quad \overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

und ausserdem

$$7)\quad \overline{\xi \eta} = \overline{\eta \zeta} = \overline{\zeta \xi} = 0$$

und überhaupt sind alle Mittelwerthe von Functionen, in denen eine Geschwindigkeit in ungerader Potenz enthalten ist, gleich Null. Hiervon können wir in erster Näherung jedenfalls Gebrauch machen, dann wird

$$\text{VII}_2)\quad \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + \frac{2p}{\mu} \frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\text{VIII}_2)\quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} = \frac{p}{\mu} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right).$$

6. Die Ableitung von $\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt}$ erfordert mehr Rechnung. Wir haben

$$\begin{aligned} Q &= (\xi + u)[(\xi + u)^2 + (\eta + v)^2 + (\zeta + w)^2] \\ &= \xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + u(u^2 + v^2 + w^2) \\ &\quad + \xi(u^2 + v^2 + w^2) + u(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \\ &\quad + 2\xi^2 u + 2\xi\eta v + 2\xi\zeta w + 2\xi u^2 + 2\eta u v + 2\zeta u w. \end{aligned}$$

Somit wird

$$\overline{Q} = \overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + u(u^2 + v^2 + w^2) + u\,\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + 2\overline{\xi^2}u + 2\overline{\xi\eta}v + 2\overline{\xi\zeta}w.$$

Indem wir wieder in erster Näherung alle Mittelwerthe mit ungerader Potenz der Geschwindigkeit fortlassen und $\overline{\zeta^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\xi^2}$ ansetzen, erhalten wir

$$\overline{Q} = u(u^2 + v^2 + w^2) + 5u\overline{\xi^2}.$$

Somit wird

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = (3u^2 + v^2 + w^2) + 5\overline{\xi^2},$$

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = 2uv, \quad \frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 2uw.$$

Weiter ist, wiederum unter entsprechenden Vernachlässigungen

$$\overline{\xi Q} = \overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + \overline{\xi^2}(3u^2 + v^2 + w^2),$$

$$\overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = \overline{\xi^2}(3u^2 + v^2 + w^2) + 5\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2},$$

$$\overline{\eta Q} = 2\overline{\eta^2}uv, \quad \overline{\eta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = 2\overline{\eta^2}uv,$$

$$\overline{\zeta Q} = 2\overline{\zeta^2}uw, \quad \overline{\zeta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 2\overline{\zeta^2}uw.$$

Wenn die Bewegung des Gases als Ganzes nicht zu heftig ist, dürfen wir für die Vertheilung der molekularen Geschwindigkeiten innerhalb derselben das nämliche Gesetz anwenden, welches im Ruhezustande herrscht. Demnach ist

$$\overline{\xi^4} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\varepsilon^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Die Integrationen nach η und ζ ergeben $\frac{\pi}{\varepsilon^2}$, es bleibt also

$$\overline{\xi^4} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\varepsilon^2\xi^2} d\xi$$

und dieses ist nach den Gleichungen auf Seite 139

$$\overline{\xi^4} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\varepsilon^5}\right)\frac{4!}{2^4\,2!}\sqrt{\pi} = \frac{3}{4\varepsilon^4} = \frac{1}{3}\overline{(\psi^2)}^2.$$

Nun ist aber $\overline{\psi^2} = 3\overline{\xi^2}$, also wird

$$\overline{\xi^4} = 3\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}.$$

Ferner haben wir

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \xi^2\eta^2 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \xi^2\eta^2 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2)} d\xi\, d\eta.$$

Da nun die ξ, η von einander unabhängig sind, haben wir

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 \left(\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\varepsilon^2\xi^2} d\xi\right)\left(\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \eta^2 e^{-\varepsilon^2\eta^2} d\eta\right)$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon^3}\right)\frac{2!}{2^2 1!}\sqrt{\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon^3}\right)\frac{2!}{2^2\,1!}\sqrt{\pi} = \frac{1}{4\,\varepsilon^4},$$

woraus folgt

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \overline{\xi^2\zeta^2} = \frac{1}{9}\,\overline{(\psi^2)}\;\overline{(\psi^2)} = \overline{\xi^2}\cdot\overline{\xi^2}.$$

Hiernach können wir $\overline{\xi\,Q}$ auch schreiben

$$\overline{\xi\,Q} = 3\,\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2} + \overline{\xi^2}\,\overline{\eta^2} + \overline{\xi^2}\,\overline{\zeta^2} = 5\,\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}.$$

Demnach fallen in der Gleichung I_6) die zweite, dritte und vierte Zeile ganz fort. In der ersten Zeile aber ist unter gleicher Vernachlässigung

$$\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w} = u\,\frac{d\,\overline{(3\,\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{dt} = 5\,u\,\frac{d\,\overline{\xi^2}}{dt}.$$

Alles zusammen erhalten wir:

$$\text{IX}_1)\quad \mu\,\frac{D\,\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = 5\,\mu\,u\,\frac{d\,\overline{\xi^2}}{dt} + \mu\left(\overline{\xi^2}\,\frac{\partial(3\,u^2+v^2+w^2)}{\partial x}\right.$$
$$\left. + 2\,\overline{\eta^2}\,\frac{\partial\,u\,v}{\partial y} + 2\,\overline{\zeta^2}\,\frac{\partial\,u\,w}{\partial z}\right) + 5\,\mu\,\overline{\xi^2}\,\frac{\partial\,\overline{\xi^2}}{\partial x},$$

da die sechste Zeile wieder zu vernachlässigen ist; also indem wieder

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

gesetzt wird

$$\text{IX}_2)\quad \frac{D\,\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = 5\,u\,\frac{d\,\frac{p}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{p}{\mu}\left(3\,u\,\frac{\partial u}{\partial x} + v\,\frac{\partial v}{\partial x}\right.$$
$$\left. + w\,\frac{\partial w}{\partial x} + u\,\frac{\partial v}{\partial y} + v\,\frac{\partial u}{\partial y} + u\,\frac{\partial w}{\partial z} + w\,\frac{\partial u}{\partial z}\right) + 5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\,\frac{p}{\mu}}{\partial x}.$$

Indem nun zufolge VII_2) und VIII_2) und der entsprechenden Gleichungen für die anderen Geschwindigkeiten

$$2u\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt}+4\frac{p}{\mu}u\frac{\partial u}{\partial x}=2u\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt},$$

$$2\frac{p}{\mu}v\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)=2v\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt},$$

$$2\frac{p}{\mu}w\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)=2w\frac{D\overline{\xi'\zeta'}}{Dt}$$

ist, geht die obige Gleichung über in

$$IX_3)\quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt}=3u\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt}+2u\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right.$$

$$\left.+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+2u\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}+2v\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}+2w\frac{D\overline{\xi'\zeta'}}{Dt}+5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial x}.$$

Die beiden ersten Glieder rechts können wir noch fortlassen, denn bei gleicher Vernachlässigung giebt V_1)

$$V_1')\quad \frac{d\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{dt}=-2\left(\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y}+\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

das ist

$$V_2')\quad 3\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt}+2\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)=0,$$

auf welche Gleichung wir übrigens bald zurückzukommen haben. Zuletzt ist also

$$IX_4)\quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt}=2\left\{u\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}+v\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}+w\frac{D\overline{\xi'\zeta'}}{Dt}\right\}$$

$$+5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

Uebrigens ersieht man aus dieser Gleichung, dass man

$$\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt}$$

auch berechnen kann, sobald dieses mit den anderen Grössen

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt},\quad \frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt}$$

u. s. f. der Fall ist, man braucht also nur diese letzteren zu kennen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass, weil

$$\bar{\xi} = \bar{\eta} = \bar{\zeta} = \frac{D\overline{u^2}}{Dt} = \frac{D\overline{v^2}}{Dt} = \frac{D\overline{w^2}}{Dt} = \frac{D\overline{uv}}{Dt} = \frac{D\overline{vw}}{Dt} = \frac{D\overline{wu}}{Dt} = 0$$

sein muss, man

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta'\zeta'}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta'\xi'}}{Dt}$$

mit

$$\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta\zeta}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta\xi}}{Dt}$$

vertauschen darf. Für

$$\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt}$$

u. s. f. ist eine solche Vertauschung nicht zulässig.

Wie bemerkt, leitet Maxwell nunmehr neue Werthe für die gleichen Veränderungen der betreffenden Grössen mit der Zeit als Functionen dieser Veränderungen selbst ab. Dazu gelangt er durch Betrachtung der Vorgänge beim Zusammenstossen von Molekeln. Da uns aber diese Vorgänge an sich unbekannt sind, macht er eine Hypothese über die Wirkung von Molekel zu Molekel überhaupt. Diese Hypothese ist sehr specieller Art und hat am meisten Schwierigkeiten geboten. Nach ihr sollen sich nämlich die Molekeln umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung gegenseitig abstossen. Ich folge den bewunderungswürdigen Rechnungen, die Maxwell auf Grund dieser Hypothese ausführt, nicht, verweise wegen derselben vielmehr auf die im Eingang dieses Abschnittes erwähnte Darstellung, die Gustav Kirchhoff von derselben gegeben hat. Angesichts der grossen Unsicherheit, in der wir uns auf diesem Gebiete befinden, ist es vielleicht gestattet, eine Hypothese durch eine andere zu ersetzen. Da nämlich die gesuchten Veränderungen jedenfalls sehr klein sein müssen, wenn nicht etwa die äusseren Einflüsse stark sind und stark variiren, so liegt es nahe, sie mit den Grössen selbst in Verbindung zu bringen. Bei den Grössen $\overline{\xi'\eta'}$ u. s. f. hat das keine Schwierigkeit, diese Grössen sind selbst sehr klein, man wird ihnen deshalb ihre Aenderungen proportional setzen. Und da diese durch Stosswirkungen entstehenden Aenderungen unter sonst gleichen Umständen mit der Zahl der dabei betheiligten Molekeln und ihrer Wucht zunehmen müssen, wird man sie auch proportional der Zahl der Molekeln in der Raumeinheit und der Masse der Molekeln, also überhaupt proportional der Dichte des Gases annehmen.

Hiernach setzen wir

$$8) \quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} = \frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} = \alpha\mu\overline{\xi\eta}, \quad \frac{D\overline{\eta'\zeta'}}{Dt} = \frac{D\overline{\eta\zeta}}{Dt} = \alpha\mu\overline{\eta\zeta},$$
$$\frac{D\overline{\zeta'\xi'}}{Dt} = \frac{D\overline{\zeta\xi}}{Dt} = \alpha\mu\overline{\zeta\xi}, \quad .$$

so dass die Veränderungen verschwinden, wenn die Grössen selbst verschwunden sind. Bei $\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt}$ u. s. f., welche auch sehr kleine Beträge haben sollen, ist nicht von vornherein klar, welchen Functionen sie proportional zu setzen sind. Bedenkt man aber, dass mit sehr grosser Annäherung

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 3\,\frac{p}{\mu}$$

und

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

ist, so bieten sich die Functionen

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2},\ \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\eta^2},\ \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\zeta^2}$$

fast von selbst dar. Wir setzen also

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2}),$$

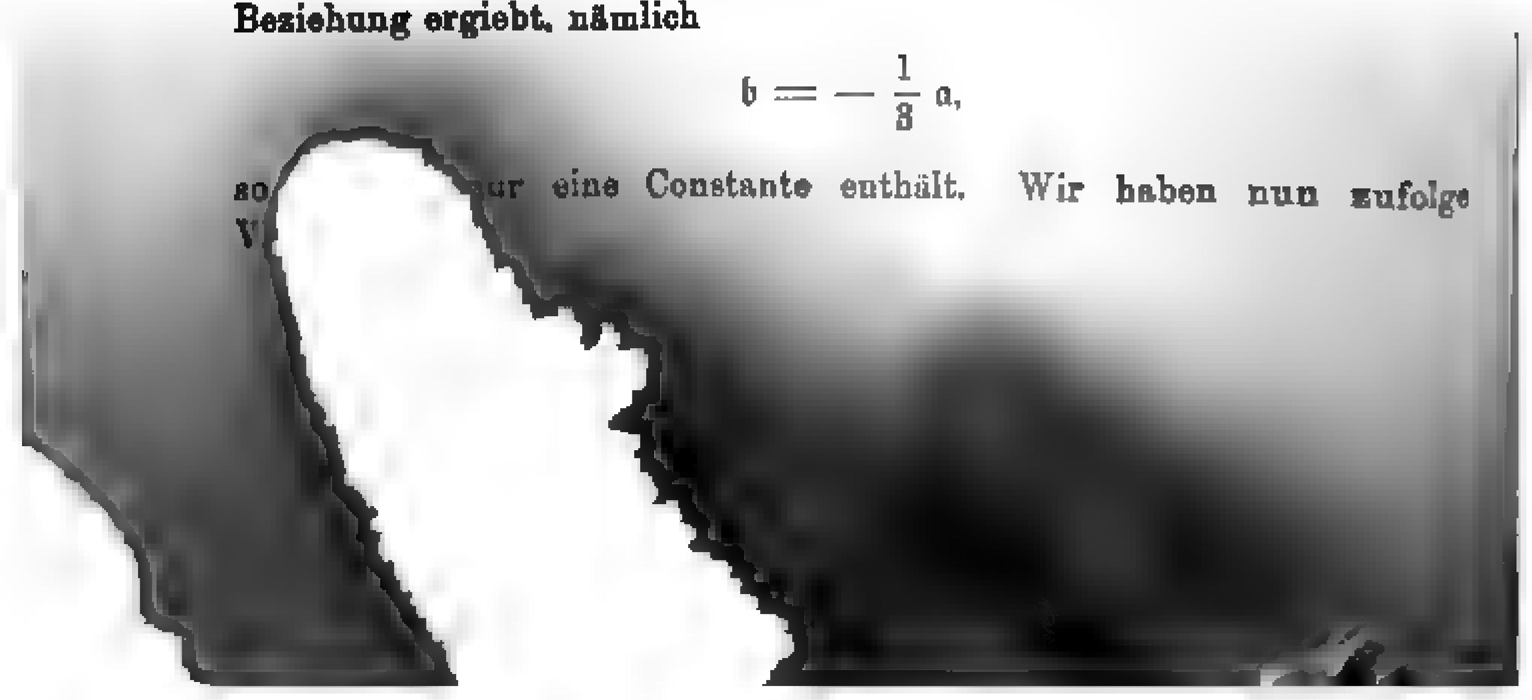
9)
$$\frac{D\overline{\eta'^2}}{Dt} = \frac{D\overline{\eta^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\eta^2}),$$

$$\frac{D\overline{\zeta'^2}}{Dt} = \frac{D\overline{\zeta^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\zeta^2}).$$

Gleichungen derselben Art sind es aber, zu denen **Maxwell** auf Grund seiner Hypothese von der Kraftwirkung zwischen den Molekeln gelangt, für die $\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}$ u. s. f. stimmen sie der Form nach genau mit diesen überein, für $\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}$ in so fern nicht, als die Proportionalität für $\overline{\eta^2 + \zeta^2} - 2\overline{\xi^2}$ angegeben wird, was aber offenbar dasselbe ist, wie das Obige. Darin jedoch besteht — abgesehen von der Anschaulichkeit der **Maxwell**'schen Hypothese — ein Unterschied, der aber, wie wir bald sehen werden, nur scheinbar ist, dass nämlich die **Maxwell**'sche Theorie sogleich auch zwischen den Constanten $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ eine Beziehung ergiebt, nämlich

$$\mathfrak{b} = -\frac{1}{3}\,\mathfrak{a},$$

so [illegible] ur eine Constante enthält. Wir haben nun zufolge V



$$\overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu}\left(1 - \frac{2}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{\partial u}{\partial x}\right) - \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt},$$

$$\overline{\eta^2} = \frac{p}{\mu}\left(1 - \frac{2}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt},$$

$$\text{X}_1)\quad \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}\left(1 - \frac{2}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right) - \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt},$$

$$\overline{\xi\eta} = \frac{p}{\mathfrak{a}\mu\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right),$$

$$\overline{\eta\zeta} = \frac{p}{\mathfrak{a}\mu\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right),$$

$$\overline{\zeta\xi} = \frac{p}{\mathfrak{a}\mu\mu}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right).$$

Um auch für die folgenden drei Grössen Mittelwerthe zu erlangen, beachtet man erst, dass wegen der bereits gegebenen Gleichung

$$\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)} = \overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + u(u^2 + v^2 + w^2)$$
$$+ u(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}) + 2\overline{\xi^2}u + 2\overline{\xi\eta}v + 2\overline{\xi\zeta}w$$

$$\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt} = \frac{D\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt} + u\frac{D\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}{Dt}$$
$$+ 2u\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} + 2v\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} + 2w\frac{D\overline{\xi\zeta}}{Dt}$$

ist, woselbst noch das zweite Glied fortfällt, weil $\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ sich durch die Molekularstösse nicht ändern soll. Wiederum ist $\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$ eine kleine Grösse, bleiben wir im Rahmen unserer bisherigen Annahmen, so werden wir also setzen

$$10_1)\quad \frac{D\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt} = \mathfrak{c}\mu\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},\quad \frac{D\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt}$$
$$= \mathfrak{c}\mu\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},\quad \frac{D\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt} = \mathfrak{c}\mu\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Auch das entspricht der Maxwell'schen Berechnung aus seiner Hypothese, nur dass bei ihm wieder die Constante $\mathfrak{c}$ durch $\mathfrak{a}$ bestimmt ist, es ist

$$\mathfrak{c} = +\frac{2}{3}\mathfrak{a}.$$

[...]hen wir nunmehr die Beziehung

$$10_3)\quad \frac{D\,\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = c\mu\,\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} + 2u\,\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} + 2v\,\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} + 2w\,\frac{D\overline{\xi\zeta}}{Dt}$$

mit der unter IX_3) gegebenen, so folgen sofort die Gleichungen

$$\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = \frac{1}{\mu c}\left(5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial \frac{p}{\mu}}{\partial x}\right),$$

$$X_3)\quad \overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = \frac{1}{\mu c}\left(5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial \frac{p}{\mu}}{\partial y}\right),$$

$$\overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = \frac{1}{\mu c}\left(5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial \frac{p}{\mu}}{\partial z}\right).$$

Die Gleichungen unter X) stellen die in **zweiter** Annäherung für die betreffenden Grössen gerechneten Werthe dar, nachdem in **erster** Annäherung für $\overline{\xi^2}, \overline{\eta^2}, \overline{\zeta^2}$ der Werth $\frac{p}{\mu}$, für die anderen 0 angenommen war.

Es soll nun gezeigt werden, wie man auch zu der **Maxwell'schen** Beziehung zwischen den Proportionalitätsfactoren gelangen kann. Zunächst zu der zwischen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$; nämlich es ist

$$\xi\eta = \frac{1}{4}\,[(\xi+\eta)^2 - (\xi-\eta)^2],$$

also auch

$$\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} = \frac{1}{4}\,\frac{D\,\overline{[(\xi+\eta)^2-(\xi-\eta)^2]}}{Dt} = \frac{1}{4}\,\frac{D\,\overline{[(\xi+\eta)^2]}}{Dt} - \frac{1}{4}\,\frac{D\,\overline{[(\xi-\eta)^2]}}{Dt}.$$

Grössen nun wie $(\xi+\eta)^2$ und $(\xi-\eta)^2$ unterscheiden sich in ihrem Verhalten bei Gasen in keiner Weise von Grössen wie ξ^2 oder η^2 oder ζ^2. Sie durchlaufen genau das nämliche Gebiet von Werthen zwischen $-\infty$ und $+\infty$, sie nehmen, wie ξ oder η oder ζ, jeden der Werthe und in gleicher Weise positiv wie negativ an. Das **Maxwell'sche** Gesetz für die Vertheilung der Geschwindigkeiten lehrt denn auch, dass beispielsweise

$$\overline{\xi+\eta} = 0,\quad \overline{(\xi+\eta)^2} = 2\overline{\xi^2} = 2\overline{\eta^2} = 2\overline{\zeta^2}$$

ist, wenn das Gas sich in Ruhe befindet. Bewegt sich das Gas, so wird das nicht genau zutreffen, aber da wir uns hier mit Näherungsrechnungen beschäftigen, können wir Grössen wie $\overline{(\xi+\eta)^2}$ so be[illegible] wie eine Grösse $2\overline{\xi^2}$ oder $2\overline{\eta^2}$ oder $2\overline{\zeta^2}$. Gleiches gilt von [illegible] Da wir nun angenommen haben, es sei

$$\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2}),$$

so ist hiernach gleicher Weise zu setzen

$$\frac{D\overline{(\xi + \eta)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}[2(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}) - 3\overline{(\xi + \eta)^2}],$$

$$\frac{D\overline{(\xi - \eta)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}[2(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}) - 3\overline{(\xi - \eta)^2}].$$

Also wird

$$\frac{1}{4}\frac{D\overline{(\xi + \eta)^2}}{Dt} - \frac{1}{4}\frac{D\overline{(\xi - \eta)^2}}{Dt} = -3\mathfrak{b}\mu\overline{\xi\eta}.$$

Dieselbe Grösse ist aber auch $\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt}$ und da dieses $\mathfrak{a}\overline{\xi\eta}$ sein sollte, haben wir

$$\mathfrak{a} = -3\mathfrak{b}.$$

Das ist aber die erste Maxwell'sche Gleichung zwischen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$.

Ferner haben wir

$$\frac{D\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{4} = \left(\frac{D\overline{[a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + b\xi]^2}}{4abDt}\right.$$
$$\left. - \frac{D\overline{[a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - b\xi]^2}}{4abDt}\right).$$

Wenn nun a und b stets positive oder stets negative Grössen sind, worunter a eine Zahl, b eine Geschwindigkeit sein muss, so verhält sich $a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + b\xi$ nicht anders wie die Grösse $b\xi$, vermehrt um eine stets positive oder stets negative und unveränderliche Grösse. Hieraus aber können wir in ähnlicher Weise wie im vorigen Falle schliessen, dass wenigstens $\mathfrak{c}$ dem $\mathfrak{a}$ proportional sein muss. Nunmehr ergiebt sich:

Macht man die einzige Hypothese, dass die durch Zusammenstösse von Molekeln bedingte Aenderung des mittleren Quadrates einer linearen Function $a\xi + b\eta + c\zeta + d$ der Geschwindigkeiten gleich ist

$$11)\quad \frac{D\overline{(a\xi' + b\eta' + c\zeta' + d)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}\left[(a^2 + b^2 + c^2)(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}) + \overline{d^2} - 3\overline{\left(a\xi + b\eta + c\zeta + \frac{d}{\sqrt{3}}\right)^2}\right],$$

so ist

$$\mathfrak{a} = -3\mathfrak{b},$$

$\mathfrak{c}$ proportional $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$.

Namentlich auf die erstere Beziehung muss besonderer Werth gelegt werden, und diese ist zweifelsohne mit grosser Annäherung richtig.

Noch weiteres Vordringen erfordert Untersuchung der molekularen Vorgänge, worauf ich später zurückkomme. Ich bemerke nur, dass die beiden **Maxwell**'schen Gleichungen

$$\mathfrak{a} = -3\,\mathfrak{b},$$

$$\mathfrak{c} = -2\,\mathfrak{b} = +\frac{2}{3}\,\mathfrak{a}$$

der Erfahrung gegenüber sich sehr verschieden verhalten, die erstere hat sich wenigstens für einatomige Gase bewahrheitet, die zweite aber nicht. Wir haben aber nunmehr, indem mit $\mathfrak{z}$ eine Zahl bezeichnet und

$$\mathfrak{c} = -\mathfrak{z}\,\mathfrak{b}$$

gesetzt wird, indem ferner die in erster Näherung richtige Gleichung unter V_2') beachtet wird

$$\mu\overline{\xi^2} = X_x = p - \frac{2}{3\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{2}{9\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

$$\mu\overline{\eta^2} = Y_y = p - \frac{2}{3\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{2}{9\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

$$\mu\overline{\zeta^2} = Z_z = p - \frac{2}{3\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{2}{9\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right);$$

XI)

$$\mu\overline{\xi\eta} = X_y = -\frac{1}{3\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = Y_x,$$

$$\mu\overline{\eta\zeta} = Y_z = -\frac{1}{3\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = Z_y,$$

$$\mu\overline{\zeta\xi} = Z_x = -\frac{1}{3\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) = X_z;$$

$$\mu\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 2\mu q_x = -\frac{5}{\mathfrak{z}\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial x},$$

$$\mu\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 2\mu q_y = -\frac{5}{\mathfrak{z}\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial y},$$

$$\mu\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 2\mu q_z = -\frac{5}{\mathfrak{z}\,\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial z}.$$

Dass diese Gleichungen selbst als Ergebniss einer Näherungsrechnung nur für einatomige Gase gelten, erhellt aus der mehrmaligen Anwendung der Gleichung unter V_2'). Diese Gleichung war nämlich

$$V_2')\quad 3\,\mu\,\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + 2p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0.$$

Zufolge der Continuitätsgleichung aber ist der Factor von $2p$ gleich

$$-\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt},$$

also wird

$$3\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} - 2\frac{p}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt} = 0,$$

woraus folgt

$$3\frac{d(pv)}{dt} + 2p\frac{dv}{dt} = 0$$

oder nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze

$$-\frac{3}{2} = \frac{p}{R}\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{\vartheta}{v}\frac{dv}{d\vartheta}.$$

Nun folgt aber die Gleichung V_2') aus der allgemeinen Gleichung V_1), indem wir daselbst rechts nichts weiter behielten als die Glieder, die mit $\overline{\xi^2}$, $\overline{\eta^2}$, $\overline{\zeta^2}$ multiplicirt waren, und in diesen auch noch näherungsweise setzten

$$\overline{\mu\xi^2} = \overline{\mu\eta^2} = \overline{\mu\zeta^2} = p,$$

das heisst, wir haben einen adiabatischen Vorgang ohne Temperaturbewegung und ohne Reibung in Rechnung gezogen. Also sind dv und $d\vartheta$ die in Abschnitt 34 für adiabatische Vorgänge mit (dv), $(d\vartheta)$ bezeichneten Aenderungen und folglich haben wir gemäss 12) in diesem Abschnitte

$$\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{(dv)}{(d\vartheta)} = -\frac{vC}{R\vartheta}.$$

Also wird

$$+\frac{3}{2} = \frac{C}{R},$$

oder

$$\frac{2}{3} = \frac{c_p}{c_v} - 1,$$

das heisst

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}.$$

Diese Bedingung ist aber nur erfüllt für einatomige Gase, also gelten auch die Gleichungen XI) nur für einatomige Gase. Ausserdem ist zu beachten, dass diese Gleichungen nur Näherungsgleichungen darstellen, sie sind nach den Gleichungen

$$\overline{\mu\xi^2} = p,\ \overline{\mu\eta^2} = p,\ \overline{\mu\zeta^2} = p,\ \overline{\mu\xi\eta} = 0,\ \overline{\mu\eta\zeta} = 0,\ \overline{\mu\zeta\xi} = 0,$$
$$q_x = 0,\ q_y = 0,\ q_z = 0$$

die nächste Näherung. Die erste Näherung trägt der durch die Bewegung entstehenden Reibung und dadurch bedingten Wärmebewegung keine Rechnung, die zweite thut es zum Theil.

Noch ergiebt die Vergleichung der sechs ersten Gleichungen unter XI) mit dem entsprechenden Systeme unter 4) in dem voraufgehenden Abschnitte

$$\text{XII}_1)\quad \varrho = \frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu},\quad \varrho' = \frac{1}{3}\varrho.$$

Die Gleichung für ϱ' entspricht, wie wir bereits wissen, in der That der für einatomige Gase.

Nun hängt $\frac{p}{\mu}$ nur von der Temperatur ab, nicht vom Druck und der Dichte. Es ist also auch

$$\text{XII}_2)\quad \varrho = \frac{R}{3\mathfrak{b}}\vartheta,\quad \varrho' = \frac{1}{3}\frac{R}{3\mathfrak{b}}\vartheta.$$

Ferner ist R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des Gases. Also bekommen wir, Alles zusammengefasst, den zuerst von Maxwell entdeckten Satz:

Der Reibungscoëfficient einatomiger idealer Gase ist vom Druck und von der Dichte des Gases unabhängig, ist ferner proportional der absoluten Temperatur und unter gleichen Umständen umgekehrt proportional dem Molekulargewicht.

Die Beschränkung auf gleiche Umstände bezieht sich auf gleiche Beschaffenheit der Molekeln (gleiche Form, gleiche Atomzahl u. s. f.).

Führt man in den sechs ersten Gleichungen unter XI) die nunmehr durch ϱ ausgedrückte Grösse $\frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}$ ein und bildet die Bewegungsgleichungen unter III_1), so folgen die früheren Gleichungen unter 28) im voraufgehenden Abschnitte, woselbst man noch, da es sich um einatomige Gase handelt, ϱ^* durch $-\frac{1}{3}\vartheta$ zu ersetzen hätte. Doch ist dabei ϱ wie eine Constante behandelt. Dass sie es nicht ist, wissen wir jetzt, sie hängt noch von der Temperatur ab, es hätten also die Glieder

$$\frac{\partial\varrho}{\partial x},\quad \frac{\partial\varrho}{\partial y},\quad \frac{\partial\varrho}{\partial z},$$

welche gleich

$$\frac{R}{3\,\mathfrak{b}}\frac{\partial\vartheta}{\partial x},\quad \frac{R}{3\,\mathfrak{b}}\frac{\partial\vartheta}{\partial y},\quad \frac{R}{3\,\mathfrak{b}}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

sind, mit den betreffenden Factoren multiplicirt, noch berücksichtigt werden müssen. Die gewöhnliche Theorie thut das nicht. Auch ist dieses nur nöthig, wenn innerhalb des Gases Temperaturdifferenzen vorhanden sind, was freilich bei den meisten Bewegungsexperimenten der Fall ist. Vollständig haben wir also, wenn die in 28) des vorigen Abschnittes rechts schon enthaltenen Glieder mit

$$\left(\mu\frac{du}{dt}\right)_\vartheta,\quad\left(\mu\frac{dv}{dt}\right)_\vartheta,\quad\left(\mu\frac{dw}{dt}\right)_\vartheta$$

bezeichnet werden:

$$\text{XIII)}\quad\begin{aligned}\mu\frac{du}{dt}&=\left(\mu\frac{du}{dt}\right)_\vartheta+2\left[\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]\frac{\partial\varrho}{\partial x}\\&\quad+\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\frac{\partial\varrho}{\partial y}+\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{\partial\varrho}{\partial z},\\\mu\frac{dv}{\partial t}&=\left(\mu\frac{dv}{\partial t}\right)_\vartheta+2\left[\frac{\partial v}{\partial y}-\frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]\frac{\partial\varrho}{\partial y}\\&\quad+\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)\frac{\partial\varrho}{\partial z}+\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\frac{\partial\varrho}{\partial x},\\\mu\frac{\partial w}{dt}&=\left(\mu\frac{dw}{\partial t}\right)_\vartheta+2\left[\frac{\partial w}{\partial z}-\frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]\frac{\partial\varrho}{\partial z}\\&\quad+\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{\partial\varrho}{\partial x}+\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)\frac{\partial\varrho}{\partial y},\end{aligned}$$

woselbst, um es nochmals hervorzuheben:

$$\text{XII}_2)\quad \varrho=\frac{R}{3\mathfrak{b}}\vartheta$$

ist. Die Bewegungsgleichungen werden dann freilich ganz intractabel. Die Gleichung V_3) für die Wärmebewegung geht unter Benutzung der Formeln unter XI) über in

$$\begin{aligned}\text{XIV)}\quad 3\mu\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt}&=\frac{\partial\left(k'\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(k'\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(k'\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial z}\right)}{\partial z}\\&-2\left\{p\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right]\right.\\&+\frac{2}{3}\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2-\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2-\varrho\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2\\&\left.-\varrho\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right\},\end{aligned}$$

woselbst

$$k'=\frac{5}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}$$

gesetzt ist.

Sehen wir für einen Moment von allen Bewegungen ab, so dass nur die erste Zeile stehen bleibt, und beachten, dass

$$\frac{p}{\mu}=R\vartheta$$

ist, so wird

$$3\mu\frac{d\vartheta}{dt}=\frac{\partial\left(k'\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(k'\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(k'\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}.$$

Für diesen Fall giebt aber die Theorie von Fourier

$$\mu c_v\frac{d\vartheta}{dt}=\frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z},$$

also haben wir

$$k'=3\frac{\bar{k}}{c_v},$$

und umgekehrt

$$\text{XII}_3)\quad \bar{k}=\frac{k'}{3}c_v=\frac{5c_v}{3\mathfrak{z}\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}=\frac{5Rc_v}{3\mathfrak{z}\mathfrak{b}}\vartheta=\frac{5c_v}{\mathfrak{z}}\varrho.$$

In der Maxwell'schen Theorie ist die Zahl $\mathfrak{z}=2$. Andere Theorieen geben andere Werthe, wie wir bald sehen werden. Jedenfalls folgt:

Der Coëfficient für innere Leitung der Wärme ist bei einatomigen Gasen unabhängig von Druck und Dichte, und proportional der absoluten Temperatur. Ausserdem ist der Coëfficient proportional der specifischen Wärme bei constantem Volumen und dem Reibungscoëfficienten.

Indessen setzt das alles voraus, dass die Grösse $\mathfrak{b}$ eine wirkliche Constante ist. Dieses kann kaum zutreffen, denn, wenn die Molekeln beispielsweise gar nicht zusammenstossen, sollte $\mathfrak{b}$ gleich Null sein, und fast Null sollte es sein, wenn die Molekeln sich sehr lange bewegen, ehe sie zusammenstossen. Man wäre geneigt, da sonst die Häufigkeit der Zusammenstösse in den Formeln gar nicht zum Ausdruck kommt, $\mathfrak{b}$ umgekehrt proportional der Bewegungsdauer anzunehmen (s. S. 302).

Weitere Näherungen sind bis jetzt — soviel bekannt — noch nicht gerechnet worden.

40. Deutung und Erweiterung der Maxwell'schen Theorie der Gase, Verhältniss zur gewöhnlichen Theorie.

Die wichtigen Ergebnisse gelten, wie wir gesehen haben, angenähert nur für einatomige Gase. Wie die Rechnungen und Hypothesen zu ändern sind, wenn es sich um mehratomige Gase handelt, scheint leicht dargethan werden zu können. Nehmen wir beispielsweise die Gleichungen für $\overline{\xi^2}$, so hatten wir aus VII_1) bei Fortlassung der zu vernachlässigenden Grössen ermittelt

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}=\frac{d\overline{\xi^2}}{dt}+2\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}$$

und dann hatten wir noch die Hypothese gemacht

$$\text{c)} \quad \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2}).$$

Weiter hatten wir

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 3\frac{p}{\mu}$$

gesetzt und

$$\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x},$$

was wir als erste Näherung bezeichneten. Allein zunächst ist jedenfalls

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 2R^*\vartheta$$

eine Gleichung, die für alle idealen Gase gilt, nicht bloss für einatomige. Dagegen ist

$$\frac{p}{\mu} = R\vartheta.$$

Die Substitution

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 3\frac{p}{\mu}$$

würde also verlangen, dass

$$3R = 2R^*$$

ist, eine Beziehung, die, wie wir bereits wissen (S. 195), nur für einatomige Gase besteht. Soll nun aber doch, wie die Erfahrung durchaus erwarten muss, in den Ausdrücken für X_x u. s. f. das erste wichtigste Glied p sein, ohne jeden Factor, so müssen wir offenbar unsere Hypothese, ohne sie im Wesen zu ändern, anders fassen, und zwar haben wir, wie sofort zu sehen ist, in derselben statt $\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}$ zu setzen $\frac{3p}{\mu}$. Alsdann lautet diese Hypothese also

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu\left(3\frac{p}{\mu} - 3\overline{\xi^2}\right)$$

und allgemein, um auch $\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}$ u. s. f. zu erhalten:

$$\text{12)} \quad \frac{D\overline{(a\xi' + b\eta' + c\zeta' + d)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}\left[(a^2 + b^2 + c^2)\frac{3p}{\mu} + \overline{d^2} - 3\left(a\xi + b\eta + c\zeta + \frac{d}{3}\right)^2\right].$$

Das ist ganz unerlässlich, und auch die Maxwell'sche Theorie muss zu derselben Beziehung führen, wie übrigens Boltzmann, §. 22 des ersten Bandes seiner Vorlesungen über Gastheorie, durch seine Formeln anzudeuten scheint. Sonst erhält man eben in X_x, Y_y, Z_z

nicht p als erstes Glied, sondern p multiplicirt mit einem Factor, der nur bei einatomigen Gasen 1, bei anderen nicht 1 ist.

Eine wichtige Folge der neuen Fassung der Hypothese ist dann freilich, dass

$$13_1)\qquad \frac{D(\overline{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2})}{Dt} = 3\,\mathfrak{b}\,\dot{\mu}\left(3\,\frac{p}{\mu} - \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}\right)$$

wird, also nicht mehr Null ist. Indessen sehe ich nicht, was diesem Ergebnisse entgegenstehen sollte. $\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}$ ist nur noch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung, nicht mehr die ganze lebendige Kraft und nur von letzterer würden wir Unveränderlichkeit durch die Stösse verlangen dürfen.

Die obige Formel würde ergeben

$$13_2)\qquad \frac{D(\overline{\xi'^2 + \eta^{2\prime} + \zeta'^2})}{Dt} = 3\,\mathfrak{b}\,\mu(3R - 2R^*)\vartheta,$$

oder

$$13_3)\qquad \frac{D(\overline{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2})}{Dt} = 9\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{2R^*}{3R}\left(\frac{3R}{2R^*} - 1\right)\frac{p}{\mu},$$

was wir bald zu benutzen haben werden.

Nunmehr wäre also die Gleichung für $\overline{\xi^2}$ [nämlich VII_1)]

$$XV_1)\qquad 3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{p}{\mu} - \overline{\xi^2}\right) = \frac{d\overline{\xi^2}}{dt} + 2\overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Eigentlich ist das eine Differentialgleichung für $\overline{\xi^2}$ und als solche wird sie auch von **Maxwell** und **Boltzmann** aufgefasst. Nur sind wir nicht in der Lage, diese Gleichung zu integriren, wenn nicht die Bewegung selbst schon gegeben ist, die ja erst zu ermitteln ist. So hätte man beispielsweise, wenn die Bewegung ohne relative Unterschiede geschieht, derartig, dass $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ ist:

$$3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{p}{\mu} - \overline{\xi^2}\right) = \frac{d\overline{\xi^2}}{dt}$$

und hierin wäre $\frac{d\overline{\xi^2}}{dt}$ ein gewöhnlicher Differentialquotient von $\overline{\xi^2}$ nach der Zeit, und da dann auch μ und $\frac{p}{\mu}$ constant sein müsste, hätte man

$$\overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu} - \mathfrak{d}\,e^{-3\mathfrak{b}\mu t},$$

wo $\mathfrak{d}$ eine neue Constante bedeutet, die für einatomige Gase Null ist. Die Gleichung in etwas anderer Form steht auch im **Boltzmann**'schen Werke an der angeführten Stelle, und **Maxwell** nennt den reciproken Exponenten, also

$$\text{XVI)}\quad \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu} = \tau,$$

die Relaxationszeit. Die Integration ist nun allgemein nicht ausführbar, also müsste man eigentlich sagen: Die Gleichungen für die Bewegung von Gasen bestehen in den drei Gleichungen unter III)

$$\mu\frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}$$

und den entsprechend gebildeten für u und v ferner den weiteren Gleichungen

$$\text{XV}_2)\quad 3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{p}{\mu} - \frac{1}{\mu}X_x\right) = \frac{d\frac{1}{\mu}X_x}{dt} + 2\,\frac{1}{\mu}X_x\frac{\partial u}{\partial x}$$

und den entsprechend gebildeten für Y_y, Z_z, X_y, Y_z, Z_x.

Wir haben hiernach

$$\text{XVII)}\quad \left\{\begin{aligned}
&3\,\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu} - \frac{X_x}{\mu}\right) = \frac{d\frac{X_x}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x},\\
&3\,\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu} - \frac{Y_y}{\mu}\right) = \frac{d\frac{Y_y}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y},\\
&3\,\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu} - \frac{Z_z}{\mu}\right) = \frac{d\frac{Z_z}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z};\\
&-3\,\mathfrak{b}\mu\frac{X_y}{\mu} = \frac{X_x}{\mu}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial u}{\partial y} = -3\,\mathfrak{b}\mu Y_x,\\
&-3\,\mathfrak{b}\mu\frac{Y_z}{\mu} = \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial v}{\partial z} = -3\,\mathfrak{b}\mu Z_y,\\
&-3\,\mathfrak{b}\mu\frac{Z_x}{\mu} = \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{X_x}{\mu}\frac{\partial w}{\partial x} = -3\,\mathfrak{b}\mu X_z;\\
&-2\mathfrak{c}\mu\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} = u\left(\frac{3\,d\left(\frac{X_x}{\mu}\right)}{dt} + 2\left(\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y}\right.\right.\\
&\qquad\left.\left. + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right) + 5\,\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{X_x}{\mu}\right)}{\partial x} = 2\,\mathfrak{c}\mu q_x,\\
&-2\mathfrak{c}\mu\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} = v\left(\frac{3\,d\left(\frac{Y_y}{\mu}\right)}{dt} + 2\left(\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y}\right.\right.\\
&\qquad\left.\left. + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right) + 5\,\frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{Y_y}{\mu}\right)}{\partial y} = 2\,\mathfrak{c}\mu q_y,
\end{aligned}\right.$$

$$\text{XVII)}\quad \begin{cases} -2c\mu\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = w\left(\frac{3d\left(\frac{Z_z}{\mu}\right)}{dt} + 2\left(\frac{X_z}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y}\right.\right. \\ \qquad\qquad \left.\left. + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right) + 5\frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{Z_z}{\mu}\right)}{\partial z} = 2c\mu q_z. \end{cases}$$

Und zu diesen Gleichungen gehören die anderen Gleichungen, die wir schon kennen und die ich bequemer Uebersicht wegen nochmals hinschreibe:

$$\text{XVIII)}\quad \begin{cases} \mu\frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}, \\ \mu\frac{dv}{dt} = \mu Y - \frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z}, \\ \mu\frac{dw}{dt} = \mu Z - \frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z}, \\ \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = -\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right), \\ -\mu\frac{d\left(\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}\right)}{2\,dt} = \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} \\ \qquad + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z} - \frac{3b\mu}{2}\left[3\frac{p}{\mu} - \left(\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}\right)\right] \\ + X_x\frac{\partial u}{\partial x} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z} + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) \\ \qquad + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right), \\ f\left(\frac{p}{\mu}, \vartheta\right) = 0. \end{cases}$$

Aber nun sind zwei grundsätzliche Unterschiede zwischen der Maxwell'schen und der gewöhnlichen Theorie zu betonen. Nämlich erstens die fünfte Gleichung unter XVIII), die, wie wir wissen, mit der entsprechenden Wärmegleichung der gewöhnlichen Theorie zu identificiren sein soll, ist nur eine Folge der drei Gleichungen für die Druckkräfte, sie ist einfach die Summe dieser drei Gleichungen. Dass dieses in der angegebenen Form nicht zum Vorschein kommt, liegt lediglich an den eingeführten Vernachlässigungen. Lässt man diese fallen [vergl. VII$_1$), 13$_1$) und die entsprechenden], so giebt die bezeichnete Summe, wie das ja gar nicht anders sein kann, die in Frage stehende Gleichung.



In der gewöhnlichen Theorie ist diese hervorgehobene Gleichung unabhängig von allen anderen Gleichungen, in der Maxwell'schen Theorie nicht, ihre selbstständige Existenz ist hier nur scheinbar und, wie bemerkt, eine Folge der Vernachlässigungen. Eigentlich also hat diese Gleichung als besondere zu entfallen, und es gehören zu den sechs ersten Gleichungen unter XVII) nur die vier ersten Gleichungen und die letzte Gleichung unter XVIII), so dass im Ganzen, abgesehen von den drei letzten Gleichungen unter XVII), welche nur Definitionsgleichungen sind, 11 unabhängige Gleichungen vorhanden sind. Aber wir haben 12 Grössen zu bestimmen, nämlich u, v, w, p, μ, X_x, Y_y, Z_z, X_y, Y_z, Z_x, ϑ, es fehlt also eine Gleichung, nämlich die zur Ermittelung der Temperatur. Diese fehlende Gleichung kann aus der Thermodynamik oder auch aus der Kinetik entnommen werden. Im letzteren Falle bedarf es also noch einer Gleichung für die Temperatur, wozu etwa die genommen werden kann

$$\text{XVIII}') \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}\right) = J c_v \vartheta = R^* \vartheta.$$

Zweitens; die gewöhnliche Theorie giebt nur für die u, v, w, μ, ϑ Differentialgleichungen, dagegen für die Druckkräfte bestimmte Gleichungen. Bei der Maxwell'schen Theorie ist das nicht der Fall, diese giebt für alle Grössen lediglich Differentialgleichungen, und diese Differentialgleichungen sind derartig mit einander verbunden, dass sie nur gleichzeitig behandelt werden können. Dass man mit Hülfe von Näherungsrechnungen auch aus dieser Theorie heraus zu bestimmten Gleichungen für die Druckkräfte gelangen kann, hat auf die Deutung der Ergebnisse dieser Theorie gar keinen Einfluss. Nach ihren Ausgangsbetrachtungen kann diese Theorie gar nicht zu anderen Gleichungen gelangen als Differentialgleichungen. Demnach kann diese Maxwell'sche Theorie mit der gewöhnlichen nur in Bezug auf besondere Probleme verglichen werden. Aus den Ermittelungen mit Hülfe der durch Näherungsrechnungen erlangten expliciten Gleichungen kann kaum etwas geschlossen werden, denn die Integration ist nicht ausgeführt, sondern umgangen, und es können dabei für die Deutung wichtige Integrationsconstanten verloren sein.

Auch die Art, wie die Näherungsrechnungen geführt wurden, mahnt sehr zur Vorsicht. Sie bestanden zuerst darin, dass man in allen Gleichungen rechts vom Gleichheitszeichen Glieder, welche eine ungerade Potenz der Geschwindigkeiten enthielten, fortliess. Sodann ging man von der als unselbstständig bezeichneten fünften Gleichung unter XVIII) aus, um aus den Gleichungen für die Druckkräfte die Differentialquotienten dieser Druckkräfte nach der Zeit zu entfernen. Da diese Gleichung nur die Summe der drei ersten Gleichungen unter XVII) ist, musste noch die Annahme gemacht werden, dass sie für ge-

wisse Theile, nämlich für diejenigen, welche die Druckkräfte enthalten dem Dreifachen einer der drei Gleichungen für die drei ersten Druckcomponenten gleichkommt, indem man setzte $\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}$ entweder gleich $3\,\frac{X_x}{\mu}$, oder gleich $3\,\frac{Y_y}{\mu}$, oder gleich $3\,\frac{Z_z}{\mu}$. Alles dieses sieht sehr künstlich und anfechtbar aus, berührt jedoch nicht die Theorie, sondern nur ihre Anwendung. Wir sind nicht in der Lage, die 12 Gleichungen, von denen noch dazu 10 Differentialgleichungen sind, zu behandeln und zu integrirten Gleichungen zu führen, und darum sind wir gezwungen, Näherungsrechnungen anzustellen, deren Resultate, wie ja bei Näherungsrechnungen immer, ungenau und zweifelhaft sind.

Wiewohl hiernach den Ergebnissen aus den Näherungsrechnungen theoretisch kein hoher Werth beizumessen ist, können sie immerhin zu erster Orientirung dienlich sein. Wir gehen dabei auch für mehratomige Gase am zweckmässigsten von den ursprünglichen Gleichungen für die $\overline{\xi^2}$ u. s. f. aus.

Bei einatomigen Gasen konnte man, wenn es sich nicht um Bewegungen handelt, die mit den Molekularbewegungen in Vergleich zu stellen sind, wie es geschehen ist.

$$\frac{d\overline{\xi^2}}{dt} \text{ durch } \frac{d\,\frac{p}{\mu}}{dt}$$

ersetzen und

$$\overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x} \text{ durch } \frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Letzteres verlangt, dass auch $\frac{\partial u}{\partial x}$ klein ist, also die **relativen** Bewegungen nicht übermässig sind.

Bei mehratomigen Gasen hätte man unter genau denselben Bedingungen $\overline{\xi^2}$ durch $\frac{2}{3}\,R^*\vartheta$, also durch

$$\frac{2}{3}\,\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu} \text{ und } \overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x} \text{ durch } \frac{2}{3}\,\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}$$

zu ersetzen, und dann wäre nach XV_1)

$$XV_3)\quad \overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu} - \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\left(\frac{2}{3}\,\frac{d\left(\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu}\right)}{dt} + 2\,\frac{2}{3}\,\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}\right).$$

Ferner hätten wir, da nunmehr zufolge 13_2)

$$\frac{D(\overline{\xi'^2} + \overline{\eta'^2} + \overline{\zeta'^2})}{Dt} = 3\,\mathfrak{b}\,\mu\,(3R - 2R^*)\,\vartheta = 3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{3R - 2R^*}{R}\right)\frac{p}{\mu}$$

anzusetzen ist, nach V_1), woselbst rechts eben diese früher als Null angenommene Grösse hinzuzufügen ist:

$$\mathrm{V}_3') \quad 3\mu \frac{d\left(\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\right)}{dt} = +3\mathfrak{b}\mu^2 \frac{3R-2R^*}{R}\frac{p}{\mu} - 2\mu\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

also wäre

$$\overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu} + \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}\left[-\mathfrak{b}\mu\frac{3R-2R^*}{R}\frac{p}{\mu} + \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right] - \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}2\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x}$$

oder

$$\mathrm{XVII}_1) \quad X_x = \mu\overline{\xi^2} = p - 2(\varrho)\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{2}{3}(\varrho)\left[\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{9}{2}\mathfrak{b}\mu\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right)\right],$$

indem

$$\mathrm{XII}_4) \quad (\varrho) = \frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}$$

gesetzt ist. Dabei haben wir zufolge der in Abschnitt 30) angegebenen Beziehungen

$$\frac{2R^*}{3R} = \frac{2}{5}\frac{c_p}{c_p-c_v} = \frac{2}{5}\frac{k}{k-1}, \quad \frac{3R}{2R^*} - 1 = \frac{3}{2}\frac{k-\frac{5}{3}}{k} = \frac{1}{2}\frac{3k-5}{k},$$

also beispielsweise

$$\mathrm{XVII}_2) \quad X_x = p - 2(\varrho)\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{2}{3}(\varrho)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{9}{2}\mathfrak{b}\mu\frac{3}{2}\frac{k-\frac{5}{3}}{k}\right),$$

$$\mathrm{XII}_5) \quad (\varrho) = \frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{2}{5}\frac{k}{k-1}.$$

Die Gleichungen für X_y u. s. f. würden ungeändert bleiben, es würde nur (ϱ) an Stelle von ϱ zu setzen sein.

Wenn man, wie das allgemein geschieht, die Variabilität des (ϱ) mit der Lage des betreffenden Punktes vernachlässigt, fällt bei der Einführung der Druckcomponenten in die Bewegungsgleichungen das Glied

$$(\varrho)3\mathfrak{b}\mu\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right)$$

fort. Mehratomige Gase haben dann dieselben Bewegungsgleichungen wie einatomige, nur der Reibungscoëfficient ist ein anderer, da er noch mit $\frac{2}{5}\frac{k}{k-1}$ multiplicirt erscheint. Was die Formeln unter X_8) für $\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ anbetrifft, so ändern sie sich nur insofern, als an Stelle von $\frac{p}{\mu}$ überall tritt

$$\frac{2R^*}{3R}\frac{p}{\mu}.$$

Es wird also beispielsweise

$$\text{X}') \quad \overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = \frac{5}{\mu\mathfrak{c}}\frac{2R^*}{3R}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{2R^*}{3R}\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

Ist auch während der Bewegung $\frac{2R^*}{3R}$ unabhängig von x, y, z, so setzen wir

$$\text{XII}) \quad (\mathfrak{c}) = \frac{\mathfrak{c}}{\left(\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\right)^2} = \mathfrak{c}\left(\frac{5}{2}\frac{k-1}{k}\right)^2.$$

Dann bleiben die Formeln ganz ungeändert, es tritt nur $(\mathfrak{c})$ an Stelle von $\mathfrak{c}$.

Ist ϱ der Reibungscoëfficient für einatomige Gase, so haben wir also für mehratomige als Reibungscoëfficienten

$$\text{XII}_7) \quad (\varrho) = \frac{2}{5}\frac{k}{k-1}\varrho.$$

Diese Gleichung, von der ich übrigens nicht weiss, ob sie schon bekannt ist, die aber auch aus der Maxwell'schen Hypothese abgeleitet werden kann[1]), lehrt, dass die Reibungscoëfficienten auch bei mehratomigen Gasen nur von der Temperatur abhängig sind, denn $\frac{k}{k-1}$ ist bei allen idealen Gasen, ob sie ein- oder mehratomig sind, von Druck und Volumen unabhängig. Doch kann diese Grösse von der Temperatur abhängen, und deshalb braucht nunmehr (ϱ) nicht mehr wie ϱ der absoluten Temperatur proportional zu sein. Bewirkt eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung Aenderungen in der Molekel selbst, so wird (ϱ) sich gleichfalls ändern, wenngleich nicht feststeht, in welcher Weise.

Da k mit wachsender Atomzahl abnimmt, so wäre man vielleicht geneigt, aus der obigen Formel zu schliessen, dass der Reibungscoëfficient mit wachsender Atomzahl zunehmen muss. Indessen ist ein

---

[1]) Gleich im folgenden Abschnitte wird sich eine ganz andere Gleichung für

solcher Schluss nicht zulässig, weil (ϱ) auch von ϱ bestimmt ist, und diese Grösse ihrerseits durchaus auch vom Molekulargewicht abhängt, und zwar, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht etwa diesem proportional ist, sondern eine viel verwickeltere und noch nicht genügend erforschte Function des Molekulargewichts bildet, vielleicht auch eine solche der Atomzahl, worüber im nächsten Abschnitt. Sie ist ausserdem noch durch andere Umstände bestimmt, die erst bei näherer Untersuchung hervortreten können, namentlich von dem Werthe von $\mathfrak{b}$, den wir auch nicht als constant ansehen dürfen.

Für den Leitungscoëfficienten k mehratomiger Gase haben wir

$$\mathrm{XII}_8)\quad \bar{k} = \frac{5\,c_v}{\mathfrak{z}}\left(\frac{2}{5}\,\frac{k}{k-1}\right)(\varrho) = \frac{5\,c_v}{\mathfrak{z}}\left(\frac{2}{5}\,\frac{k}{k-1}\right)^2 \varrho.$$

Auch dieser Coëfficient bleibt nur von der Temperatur abhängig, ohne ihr nothwendig proportional sein zu müssen. Für diesen Coëfficienten kann mit viel grösserer Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass er mit wachsender Atomzahl zunehmen sollte, als für den Reibungscoëfficienten.

Die Näherungsgleichung $V_2')$ für einatomige Gase ist für mehratomige Gase in die Gleichung $V_3')$ übergegangen. Ersetzen wir darin

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

wie früher durch den aus der Continuitätsgleichung folgenden Werth

$$-\frac{1}{\mu}\,\frac{d\mu}{dt},$$

so folgt, weil

$$3\,\mathfrak{b}\mu\left(\frac{3R-2R^*}{R}\right)\frac{p}{\mu} = 9\,\mathfrak{b}\mu\,\frac{2R^*}{3R}\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right)$$

$$\frac{3\,d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) + \frac{2p}{\mu^2}\,\frac{d\mu}{dt},$$

also

$$\frac{3\,d(pv)}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) - 2p\,\frac{dv}{dt}$$

oder

$$3R\,\frac{d\vartheta}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) - 2R\,\frac{\vartheta}{v}\,\frac{dv}{dt}.$$

Wiederum haben wir für einen adiabatischen Process

$$dv = -\frac{v}{\vartheta}\,\frac{C}{R}\,d\vartheta,$$

also

$$3R\,\frac{d\vartheta}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) + 2C\,\frac{d\vartheta}{dt}$$

oder

$$(3R - 2C)\frac{d\vartheta}{dt} = +\,9\,b\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*} - 1\right).$$

Nun ist

$$3R - 2C = 3c_p - 5c_v = c_v(3k - 5),$$

$$\frac{3R}{2R^*} - 1 = \frac{1}{2}\,\frac{3k-5}{k},$$

also

$$(3k - 5)\left\{c_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{9\,b\mu}{2k}\,\frac{p}{\mu}\right\} = 0$$

oder

$$(3k - 5)c_v\left\{\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{9\,b\mu}{2k}(k-1)\vartheta\right\} = 0.$$

Für einatomige Gase ist die Gleichung erfüllt, weil $3k - 5 = 0$ ist, für mehratomige Gase muss

$$\frac{d\vartheta}{dt} = +\,\frac{9\,b\mu}{2}\,\frac{(k-1)}{k}\,\vartheta$$

sein, und zugleich ist

$$\frac{dv}{dt} = -\,\frac{1}{k-1}\,\frac{v}{\vartheta}\,\frac{d\vartheta}{dt},$$

d. h., wir haben die beiden Gleichungen

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = +\,\frac{9\,b\mu}{2}\left(\frac{k-1}{k}\right)dt,$$

$$\frac{dv}{v} = -\,\frac{9\,b\mu}{2k}\,dt.$$

Die zweite Gleichung giebt, weil $\mu = \frac{1}{v}$ ist, sofort, falls k als constant angesehen werden darf:

$$v = v_0 - \frac{9}{2k}\,b\,t,$$

also



μ_0 ... $\frac{9}{2k}$ ...

sonst folgt aus der ...

Die Gleichungen ... proportiona... ...te Potenz d... werden, bei ... olumen ...

eine gar zu specielle Angabe über adiabatische Processe erscheinen. Indessen ist zu beachten, dass in der Natur wirklich adiabatische Processe nicht möglich sind, wenn sie nicht ausserordentlich rasch vor sich gehen. Alle adiabatischen Processe tragen den Charakter plötzlich sich abspielender Vorgänge. Der Erfahrung widerspricht also das Resultat nicht, oder besser, es passt auf Vorgänge, die in der Natur vorkommen. Immerhin ist es etwas auffallend und widerstrebend. Es ist mir aber nicht bekannt, ob anderweitig versucht worden ist, die Maxwell'sche Theorie auf mehratomige Gase auszudehnen und dabei befriedigendere Ergebnisse erlangt sind. Auch darf man nicht übersehen, dass das alles nur Näherungsangaben sind.

Noch auf einen Umstand ist hinzuweisen, in welchem die Maxwell'sche Theorie gleichfalls noch einer Vertiefung und Erweiterung harrt.

Wie wir gesehen haben, giebt diese Theorie, auf Näherungsrechnungen beschränkt, als unabhängig nur einen Reibungscoëfficienten, nämlich denjenigen, welcher von der Reibung der Gase herrührt, wenn Schichten mit verschiedenen Geschwindigkeiten in einander strömen. Von dem zweiten Reibungscoëfficienten der gewöhnlichen Theorie, welcher, da er immer mit

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \text{ also mit } -\frac{d\mu}{\mu}\frac{1}{dt}$$

multiplicirt ist, von den inneren Bewegungen bei der Ausdehnung oder Zusammenziehung der Gase herrührt, sagt sie aus, er sei $^1/_3$ so gross wie der erste, und zwar gleich viel, ob es sich um einatomige oder mehratomige Gase handelt. Aber demzufolge, was vorhin über die eigentliche Bedeutung der Maxwell'schen Gleichungen ausgeführt ist, kann hieraus nichts weiter geschlossen werden, als dass diese Gleichungen als Differentialgleichungen in der That nur einen besonderen Reibungscoëfficienten enthalten. In den integrirten Gleichungen kann aber dieser Coëfficient sowohl allein, als mit einem Factor multiplicirt auftreten, und in der letzteren Form würde das Product die Rolle eines vom ersten unabhängigen Reibungscoëfficienten spielen können.

Wie das zu verstehen ist, kann leicht an dem Seite 263 ff. behandelten Beispiele dargelegt werden. Im Sinne der Maxwell'schen Theorie haben wir für diesen Fall zunächst die Gleichungen [erste und vierte Gleichung unter XVIII) und erste Gleichung unter XVII) unter Berücksichtigung der Beziehung für diesen Fall $\frac{dq}{dt} = u\frac{\partial q}{\partial x}$]

$$\mu u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial X_x}{\partial x},$$

$$\mu \frac{\partial u}{\partial x} = -u\frac{\partial \mu}{\partial x},$$

$$3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{p}{\mu}-\frac{X_x}{\mu}\right)=u\,\frac{\partial\frac{X_x}{\mu}}{\partial x}+2\,\frac{X_x}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial\frac{X_x}{\mu}}{\partial x}=\frac{1}{\mu}\,\frac{\partial X_x}{\partial x}-\frac{1}{\mu^2}\,X_x\,\frac{\partial\mu}{\partial x},$$

also zufolge der beiden ersten Gleichungen

$$\frac{\partial\frac{X_x}{\mu}}{\partial x}=-u\,\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{X_x}{u\,\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}$$

und die Gleichung für X_x geht über in

$$3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{p}{\mu}-\frac{X_x}{\mu}\right)=\left(3\,\frac{X_x}{\mu}-u^2\right)\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Zufolge der zweiten Gleichung nun ist, wie früher, $\mu\,u$ von x unabhängig, somit ergiebt die Integration der ersten Gleichung

$$X_x=-\mu\,u^2+c''.$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist die nämliche wie Seite 267. Setzt man hiernach den Werth von $\mu\,u^2$ in die Gleichung für X_x ein, so ergiebt diese

$$3\,\mathfrak{b}\,\mu\,(p-X_x)=(4\,X_x-c'')\,\frac{\partial u}{\partial x}$$

oder

$$X_x\left(1+\frac{4\,\frac{\partial u}{\partial x}}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\right)=p+\frac{c''}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x},$$

also

$$X_x=\frac{p+\frac{c''}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}}{1+\frac{4\,\frac{\partial u}{\partial x}}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}}.$$

Diese Gleichung, welche streng der Maxwell'schen Theorie entspricht, hat kaum Aehnlichkeit mit derjenigen, welche die gewöhnliche Theorie ergiebt. Sie kommt ihr näher, wenn von dem Ergebnisse der Erfahrung Gebrauch gemacht wird, dass nämlich $3\,\mathfrak{b}\,\mu$ eine sehr grosse Zahl ist, alsdann kann man ihr die Form verleihen

$$X_x=p-\frac{4}{3\mathfrak{b}}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{c''}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}=p-2\,\varrho\,\frac{\partial u}{\partial x}+\left(\frac{c''}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}-2\,\varrho\right)\frac{\partial u}{\partial x}.$$

$$\frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu} = \varrho$$

der sogenannte erste Reibungscoëfficient nach der Maxwell'schen Theorie. Die Gleichung hat aber zweifellos noch einen zweiten mit diesem anscheinend in keiner Verbindung stehenden Reibungscoëfficienten, nämlich

$$\varrho' = \frac{c''}{3\,\mathfrak{b}\,\mu} - 2\,\varrho.$$

c'' ist ein Druck, und zwar der Druck X_x an derjenigen Stelle, wo Ruhe herrscht für $u = 0$. Der zweite Reibungscoëfficient ist also eine Grösse genau derselben Art wie der erste, braucht aber nicht mehr $^1/_3$ von diesem zu sein, ja, da c'' seiner Bedeutung nach völlig willkürlich ist, mit diesem gar nicht zusammenzuhängen.

Offenbar wird man nach der allgemeinen Theorie von Maxwell für jedes Problem besondere Reibungscoëfficienten erhalten, und nur insofern es zulässig ist, von den angegebenen Näherungsrechnungen Gebrauch zu machen und die Integration der Druckgleichungen zu umgehen, haben die für die Reibungscoëfficienten angegebenen Formeln Bedeutung. Die strenge Maxwell'sche Theorie aber sagt nichts in dieser Hinsicht voraus, und darauf hinzuweisen ist nothwendig, damit nicht diese wunderbare Schöpfung eines Genies durch Verleihung von zu grosser Bedeutung an Folgerungen aus Formeln, die nur angenäherten und ausgleichenden Werth haben, Schaden leide.

Zugleich ergab sich, dass eine wirkliche Vergleichung der gewöhnlichen Theorie mit der strengen Maxwell'schen gar nicht möglich ist, nur mit den aus der Maxwell'schen Theorie ableitbaren genäherten Beziehungen könnte allenfalls eine solche Vergleichung stattfinden, jedoch eigentlich auch ohne verbürgbare Sicherheit. Zweifellos sind die Formeln der gewöhnlichen Theorie auch nur Näherungsformeln, man kann aber nicht sagen, ob die in ihnen enthaltenen Näherungen den aus der Maxwell'schen Theorie abgeleiteten im Grade entsprechen. Entscheidend insbesondere ist das, was über das Verhältniss der Wärmeformel zu den anderen Formeln in beiden Theorien ausgeführt ist, weil hieraus die grundsätzliche Verschiedenheit beider Theorieen erhellt.

41. Kinetische Theorie der Reibung. Erfahrung über Reibungserscheinungen.

Die vorstehend behandelte Theorie von Maxwell macht von den sonst üblichen Methoden der kinetischen Theorie keine Anwendung. Wir kommen mit dieser kinetischen Theorie wieder in Berührung, wenn

wir für den Vorgang der Reibung und Wärmeleitung eine mechanische Vorstellung angeben und diese in Gleichungen umsetzen.

In der kinetischen Gastheorie stellt man sich die Erscheinung, welche wir der Reibung zuschreiben — wodurch ungleich bewegte Körper, wenn sie in Berührung sind, ihre Bewegungen gegenseitig beeinflussen, indem jeder den anderen in seine Bewegung hineinzuziehen strebt, was auch zur Folge hat, dass sichtbare Bewegung verloren geht und ihre Energie als Wärme oder in anderer Energieform zum Vorschein kommt — stellt man sich also diese Erscheinung vor als dadurch veranlasst, dass an der Berührungsfläche ein Uebertritt von Molekeln aus dem einen in den anderen Körper und umgekehrt stattfindet. Durch diesen Uebertritt wird auch Bewegung aus dem einen Körper in den anderen und umgekehrt übergeführt.

Diese Vorstellung ist rein hypothetisch, man würde vielleicht auch geneigt sein, die Reibung zwischen zwei Schichten als eine Folge der durch die relative Bewegung veranlassten Aenderungen in dem Verhalten der Molekeln bei und nach den Zusammenstössen an und in der Nähe der Grenzfläche anzusehen. Auf eine solche Erklärung der Reibung deuten vielleicht die elektrischen Erscheinungen hin, die bei der Reibung mitspielen und aus übergeführten Bewegungsgrössen schwer zu erklären sind. Indessen ist jene Vorstellung einmal angenommen und wir wollen ihr folgen. Wir haben also die übergeführte Bewegungsgrösse zu ermitteln.

Unter Benutzung früherer Erwägungen können wir sagen, dass die Trennungsfläche von denjenigen Molekeln beiderseits durchfahren wird, welche von dieser Fläche höchstens um die mittlere Weglänge abstehen. Ferner wird eine Molekel diese Trennungsfläche in einer bestimmten Zeit so oft durchfahren, als sie in dieser Zeit neue Wege antritt, also als sie in dieser Zeit Stösse erleidet.

Wenn nun zwei einander berührende Gasschichten sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen und auch die Gase gleicher Art sind, wird durch die Grenzfläche nach der einen Seite hin eben so viel Bewegung übertragen als nach der anderen und es ändert sich nichts. Sind aber die Gase in verschiedener Bewegung begriffen, so muss selbst bei gleicher Beschaffenheit nach der Seite hin ein Ueberschuss übertragener Bewegung vorhanden sein, woselbst die geringere Geschwindigkeit herrscht. Wie nun die Trennungsfläche geartet sein mag, für die Uebertragung dieser Bewegung können wir sie als an jeder Stelle eben ansehen, weil diese Uebertragung nur durch die nächsten Molekeln geschehen kann und deren Wege sehr kurz sind.

Die Bewegung muss beiderseits der Trennungsfläche parallel gehen, die übertragene Bewegung zerfällt also in zwei Theile, einen, der dieser Fläche parallel gerichtet ist, und einen, der dazu senkrecht gerichtet ist. Bilden wir den ersten Theil.

dS sei ein Element der Trennungsfläche; wir wählen die Tangential-

ebenen an dS zur xy-Ebene und die dazu senkrechte Linie zur z-Axe, die y-Axe falle in Richtung der Bewegung. Diese Richtung nehmen wir bei beiden Gasschichten als an der Grenzfläche gleich an, wäre das nicht der Fall, so würden daselbst turbulente Wirbelbewegungen entstehen, die wir auszuschliessen haben. Indem wir die z-Axe zur Axe, die yz-Ebene zur Ebene eines sphärischen Coordinatensystems mit der Poldistanz ϑ und der Länge ω wählen, können wir sagen, dass auf eine Molekel, deren molekulare Bahn durch die Winkel ϑ und ω bestimmt ist, von der Bewegung der Gasschicht (der sie zugehört) als Ganzes, deren Geschwindigkeit v sei, der Theil $v \sin\vartheta \cos\omega$ in die Richtung der Bahn der Molekel entfällt. Ist daher wie früher ψ die rein molekulare Geschwindigkeit, S die ganze Geschwindigkeit, so haben wir

$$\psi = \sqrt{S^2 - 2 S v \sin\vartheta \cos\omega + v^2}.$$

Nun sei wieder n die Anzahl Molekeln in einer Volumeneinheit, die Zahl Molekeln in dem sphärischen Kugelelement $r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega$ ist dann $n r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega$ und darunter die Zahl derjenigen, deren Bewegungsrichtung durch die Winkel ϑ und ω gekennzeichnet ist,

$$n r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega \frac{2\pi \cos\vartheta}{2\pi r^2} = n\, dr \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, d\omega.$$

Davon sind Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen S und $S + dS$ vorhanden nach 7_1) in Abschnitt 26

$$n''' = n \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2 (S^2 + v^2 - 2 S v \sin\vartheta \cos\omega)}\, S^2 dr \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, dS.$$

Ungestört durch Stösse legen den Weg r nur zurück nach 32_1) in Abschnitt 27 die

$$n'' = n \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2 (S^2 + v^2 - 2 S v \sin\vartheta \cos\omega)}\, S^2 e^{-\frac{r}{\bar{l}}} dr \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega\, dS,$$

wo $\bar{l}$ die mittlere Weglänge bedeutet. Diese Zahl haben wir noch, um die Anzahl aller innerhalb einer Zeiteinheit von diesen Molekeln bewirkten Durchfahrungen durch dS zu erhalten, mit der Anzahl der Stösse innerhalb einer Zeiteinheit zu multipliciren, denn jeder Stoss bedeutet einen neuen Antrieb zur Fläche dS. Nennen wir diese Stosszahl ν, so haben wir zugleich

$$\bar{l} = \frac{S}{\nu}.$$

Allerdings ist diese letzte Gleichung so gebildet, als ob keine Massenbewegung stattfindet. Ist aber diese Bewegung nur gering gegen die Molekularbewegung, so sind die vernachlässigten Glieder, wie sich aus 20) in Abschnitt 27 ergiebt, nur von zweiter Ordnung.

Die Zahl aller Durchfahrungen in der Zeiteinheit sind hiernach

$$n' = n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2(S^2+v^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega)} S^2 e^{-\frac{vr}{S}} v\,dr\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,dS.$$

Jede dieser Durchfahrungen bringt auf die andere Seite der Trennungsfläche die Bewegungsgrösse $m\,S\sin\vartheta\cos\omega$ in Richtung der allgemeinen Bewegung. Die ganze nach einer Seite übertragene Bewegungsgrösse ist also

$$Q_1 = nm\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty dS \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, e^{-\varepsilon^2(S^2+v^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega)}$$

$$v S^3 e^{-\frac{vr}{S}} \sin^2\vartheta\cos\vartheta\cos\omega,$$

woselbst m die Masse einer Molekel bedeutet.

Nun war v die Geschwindigkeit in der Ausgangsstelle der Molekel. Diese Ausgangsstelle ist für die verschiedenen Molekeln verschieden hoch über der Trennungsfläche, also wird auch v für die verschiedenen Molekeln verschieden sein. Wie nun diese Geschwindigkeit auch variiren mag, da wir es nur mit sehr geringen Entfernungen von der Trennungsfläche zu thun haben, können wir der Variabilität von v dadurch Rechnung tragen, dass wir für v das Mittel aus einem Ausgangswerthe und dem Endwerthe einsetzen, letzterer beträgt nach dem Taylor'schen Satze und weil es sich nur um Variabilität senkrecht zur Trennungsfläche handelt:

$$v_0 + r\cos\vartheta\frac{\partial v}{\partial z}.$$

Das Mittel ist also

$$v_0 + \frac{1}{2} r\cos\vartheta\frac{\partial v}{\partial z}.$$

Das haben wir an Stelle von v einzusetzen.

Man kann nun die Integrationen nicht ausführen, wenn man nicht die Exponentialfunction durch eine Reihenentwickelung ersetzt. Dieses ist selbstverständlich nur dann zulässig, wenn die Bewegung des Gases im Verhältniss zu der Bewegung seiner Molekeln geringfügig ist, was nicht hindert, dass sie für unsere Untersuchungen immer noch bedeutend genug ist. Wir haben dann

$$e^{-\varepsilon^2(S^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega+v^2)} = e^{-\varepsilon^2 S^2}\left(1 + \varepsilon^2\frac{(2Sv\sin\vartheta\cos\omega - v^2)}{1!} + \cdots\right).$$

Wir beschränken uns auf die Glieder mit der ersten Potenz nach v, dann wird

1) $Q_1 = nm\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty dS \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, e^{-\varepsilon^2 S^2}$ (f. nächste Seite)

$$\left[1 + 2\varepsilon^2 S\left(v_0 + \frac{1}{2} r \cos\vartheta \frac{\partial v}{\partial z}\right) \sin\vartheta \cos\omega\right] v e^{-\frac{v r}{S}} S^3 \sin^2\vartheta \cos\vartheta \cos\omega.$$

Eine Gleichung genau derselben Form besteht für diejenige Bewegungsgrösse Q_2, welche von der anderen Seite in die erste Gasschicht zurück transportirt wird, nur hat $\frac{\partial v}{\partial z}$ das negative Zeichen. Die Differenz $Q_1 - Q_2$ giebt den Verlust der ersten Schicht an Bewegungsgrösse und dieser Verlust beträgt also, wenn die beiden Gasschichten gleicher Art sind und die Bewegung aus der einen Schicht in die andere stetig übergeht:

$$2_1)\quad Q_1 - Q_2 = n m \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d S \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty r d r e^{-\frac{v r}{S}} S^3 e^{-\varepsilon^2 S^2}$$
$$\left(2\varepsilon^2 S \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\omega \frac{\partial v}{\partial z}\right) v \sin^2\vartheta \cos\vartheta \cos\omega.$$

Da die Reibung nur eine Folge von Bewegungsunterschieden ist, so hätten wir eigentlich nunmehr noch S als Function von r, ϑ, ω darzustellen. Dann wäre auch v eine Function der gleichen Variabeln. Indessen darf davon abgesehen werden, denn alle Molekeln, welche überhaupt durch eine bestimmte Stelle gehen können, müssen dieser sehr nahe sein; in dem Gebiete, in welchem alle diese Molekeln enthalten sind, werden hiernach alle Aenderungen der Bewegung nur gering sein, und ihre Berücksichtigung würde nur Glieder zweiter Ordnung in die Formeln einführen.

Unter diesen Umständen können wir zunächst die Integration nach r ausführen und erhalten

$$2_2)\quad Q_1 - Q_2 = 2\varepsilon^2 n m \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{\partial v}{\partial z} \int_0^\infty d S \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \frac{S^6}{v}$$
$$e^{-\varepsilon^2 S^2} \sin^3\vartheta \cos^2\vartheta \cos^2\omega.$$

Die Integration nach ω giebt den Factor 2π, die nach ϑ führt den Factor $\frac{2}{15}$ ein. Ferner hatten wir

$$\frac{S}{v} = \bar{l},$$

somit wird

$$Q_1 - Q_2 = \left\{ \frac{8\pi}{15} \varepsilon^2 n m \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d S \bar{l} S^5 e^{-\varepsilon^2 S^2} \right\} \frac{\partial v}{\partial z}.$$

Der in Klammern gesetzte Factor ist der erste Reibungscoëfficient, bezeichnen wir ihn wieder mit ϱ, so wird also

3') $$\varrho = \frac{8\,\pi}{15}\,\varepsilon^2\,n\,m\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3\int\limits_0^\infty \bar{l}\,S^5\,e^{-\varepsilon^2 S^2}\,d\,S.$$

Die weitere Rechnung hängt von dem Werthe ab, den wir der Weglänge $\bar{l}$ der Molekeln zuschreiben. Wählen wir hierfür denjenigen Betrag, der allen Molekeln und im Ruhezustande des Gases im Durchschnitt zukäme und bezeichnen diesen Werth mit L, so haben wir

$$\varrho = \frac{8\,\pi}{15}\,\varepsilon^2\,n\,m\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 L\int\limits_0^\infty S^5\,e^{-\varepsilon^2 S^2}\,d\,S.$$

Das giebt nach den Formeln auf Seite 139

$$\varrho = \frac{8\,\pi}{15}\,\varepsilon^2\,n\,m\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 L\,\frac{2!}{2\,(\varepsilon^2)^3} = \frac{8}{15}\,n\,m\,L\,\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}}$$

oder weil

$$\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} = \frac{\bar{\psi}}{2},$$

ist

$$\varrho = \frac{4}{15}\,m\,n\,L\,\bar{\psi} = 0{,}26667\,m\,n\,L\,\bar{\psi}.$$

Will man genauere Werthe erhalten, so muss man für $\bar{l}$ diejenige Beziehung ansetzen, welche für eine bestimmte Molekel gilt. So hätten wir z. B., wenn zufolge der Gleichungen 11) und 12) in Abschnitt 27

$$\bar{l} = \left\{\bar{\psi}\,e^{-\varepsilon^2 S^2} + \frac{4\,S^2 + \frac{\pi}{2}\,\bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\;S}\int\limits_0^{\varepsilon S} e^{-x^2}\,d\,x\right\}^{-1}\frac{2\,S}{n\,\pi\,\sigma^2}$$

und L zufolge 7_3) des gleichen Abschnittes

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,n\,\sigma^2}$$

gesetzt wird, nach O. E. Mayer

3) $$\varrho = 0{,}30967\,m\,n\,L\,\bar{\psi}.$$

Es werden noch andere Formeln für ϱ angegeben, sie unterscheiden sich sämmtlich nur durch den Zahlenfactor von einander. Da es im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft auf diesen Factor nicht sehr ankommt, setzen wir ihn beliebig gleich z an, indem wir nur behalten, dass z ungefähr 0,3 ist, und bekommen

4) $$\varrho = z\,m\,n\,L\,\bar{\psi},$$

$m\,n$ ist nichts anderes als die Dichtigkeit des Gases, also wird auch

$$\varrho = z\,\mu\,L\,\bar{\psi}.$$

Der Reibungscoëfficient wäre hiernach etwa ein Drittel vom Product der mittleren Dichte, Weglänge und Geschwindigkeit. Ist $\bar{\tau}$ die mittlere Bewegungsdauer, so haben wir $\frac{L}{\bar{\tau}} = \bar{\psi}$, also auch

6) $$\varrho = 2 z \bar{\tau} \frac{\mu}{2} (\bar{\psi})^2,$$

so dass der Reibungscoëfficient auch proportional ist der mittleren Bewegungsdauer und der lebendigen Kraft der mittleren Bewegung innerhalb der Volumeneinheit.

Nach 13) in Art. 25 ist

$$\bar{\psi}^2 = \frac{8 \overline{\psi^2}}{3 \pi},$$

also auch

7) $$\varrho = z \frac{8}{3 \pi} n m \overline{\psi^2} \bar{\tau}.$$

Bei idealen Gasen nun ist

$$\overline{\psi^2} = 3 \frac{p}{\mu},$$

also

8) $$\varrho = \frac{8 z}{\pi} \frac{p}{\mu} \bar{\tau} \mu.$$

Diese Formel hat grosse Aehnlichkeit mit der unter XII_1) des Abschnittes 39 gegebenen, sie fällt mit dieser zusammen, wenn man die dort unbestimmt gelassene Grösse $\mathfrak{b}$ aus der Gleichung berechnet

9) $$\frac{1}{3 \mathfrak{b}} = \frac{8 z}{\pi} \bar{\tau} \mu,$$

so dass $1/\mathfrak{b}$ proportional der mittleren Bewegungsdauer und der Dichte und hiernach keine absolute Constante wäre, wenn die mittlere Bewegungsdauer nicht umgekehrt proportional der Dichte variirte.

Andere Beziehungen erhalten wir, wenn die Gleichung für L eingeführt wird. Nehmen wir zunächst den aus der gewöhnlichen Theorie für Molekeln mit endlicher Wirkungssphäre folgenden, so haben wir

10) $$\varrho = \frac{z m}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} \bar{\psi}.$$

Da wir

$$\bar{\psi} = \left(\frac{8}{3 \pi} \overline{\psi^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und

$$\overline{\psi^2} = 3 \frac{p}{\mu} = 3 R \vartheta$$

setzen können, so ergäbe sich

$$11)\qquad \varrho = \frac{z\, m\, R^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2}\left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{\vartheta}.$$

Mit dem Zustande möglicher Weise variabel ist noch σ, n dagegen ist ganz entfallen, also hängt ϱ von der Dichtigkeit und dem Drucke selbst nicht ab, wenn das bei σ nicht der Fall ist. Das würde mit dem Maxwell'schen Gesetze, das auf Seite 298 bereits angeführt ist, in Einklang sein, jedoch hier wie dort werden dabei gewisse Grössen $\left(\frac{1}{3\,\mathfrak{b}}\right.$ bezw. σ oder $\left.\bar{\tau}\,\mu\right)$ als constant oder nur von der Temperatur abhängig angesehen. Ist σ überhaupt constant, so müsste ϱ wie die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur variiren, was dem Maxwell'schen Gesetze nicht entspricht, demzufolge ϱ proportional der Temperatur selbst sich ändert. σ^2 müsste selbst umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur sein oder es müsste $\mu\bar{\tau}$ ganz constant sein, wenn die frühere Angabe nach Maxwell bestehen bleiben soll. Die Erfahrung spricht, wie wir bald sehen werden, weder für das eine noch für das andere.

Nehmen wir dagegen die hier in Abschnitt 32 abgeleitete Formel für die mittlere Weglänge, so haben wir zufolge 7) bis 11) des genannten Abschnittes

$$\bar{l} = (A)\,\frac{1}{\frac{1}{v}}\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{\frac{9k-5}{6k}},$$

somit nach Gleichung 4), indem L mit $\bar{l}$ und $n\,m = \mu$ mit $\frac{1}{v}$ identificirt wird:

$$12_1)\qquad \varrho = z\,(A)\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{\frac{3k-5}{6k}},$$

$$12_2)\qquad \varrho = z\,(A)R^{-\frac{5}{6k}}\,p^{\frac{5}{6k}}\,v^{\frac{1}{2}},$$

$$12_3)\qquad \varrho = z\,(A)R^{\frac{3k-5}{6k}}\,p^{\frac{5-3k}{6k}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Hiernach haben wir für einatomige Gase:

$$13_1)\qquad \varrho = z\,(A)\,\vartheta^{\frac{1}{2}},$$

$$13_2)\qquad \varrho = z\,(A)R^{-\frac{1}{2}}\,p^{\frac{1}{2}}\,v^{\frac{1}{2}};$$

für zweiatomige Gase:

$$14_1)\qquad \varrho = z\,(A)\,\vartheta^{0{,}6}\,v^{-\frac{1}{10}},$$

$$14_2)\qquad \varrho = z\,(A)R^{-0{,}6}\,p^{0{,}6}\,v^{\frac{1}{2}},$$

$$14_3)\qquad \varrho = z\,(A)R^{-\frac{1}{10}}\,p^{\frac{1}{10}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}};$$

für dreiatomige Gase:

15₁) $$\varrho = z\,(A)\,\vartheta^{0,64}\,v^{-\frac{1}{7,1}},$$

15₂) $$\varrho = z\,(A) R^{-0,64}\,p^{0,64}\,v^{\frac{1}{2}},$$

15₃) $$\varrho = z\,(A) R^{-\frac{1}{7,7}}\,p^{\frac{1}{7,1}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}$$ u. s. f.;

für unendlich atomige Gase:

16₁) $$\varrho = z\,(A)\,\vartheta^{\frac{5}{6}}\,v^{-\frac{1}{3}},$$

16₂) $$\varrho = z\,(A) R^{-\frac{5}{6}}\,p^{\frac{5}{6}}\,v^{\frac{1}{2}},$$

16₃) $$\varrho = z\,(A) R^{-\frac{1}{3}}\,p^{\frac{1}{3}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Unter allen Umständen nimmt hiernach der Reibungscoëfficient mit wachsender Temperatur und mit wachsendem Drucke zu, mit wachsendem Volumen dagegen in isothermischen Processen ab, in isopiestischen zu. Letzteres bedeutet, dass die in solchen Processen durch Anwachsen der Temperatur entstehende Zunahme grösser ist als die durch gleichzeitiges Anwachsen des Volumens eintretende Abnahme. Das ist alles so, wie man es erwarten möchte. Der Exponent für die Temperatur ist in isometrischen Processen grösser als in isopiestischen und ist überhaupt $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{5}{6}$, er nimmt zu mit wachsender Atomzahl. Die Abhängigkeit von Druck und Dichte in isothermischen Processen nimmt zu mit wachsender Atomzahl, sie ist bei einatomigen Gasen überhaupt nicht vorhanden und selbst bei dreiatomigen noch so geringfügig, dass sie fast ganz vernachlässigt werden kann; sogar bei 15atomigen Gasen dürfte sie noch kaum der $\frac{1}{4}$ten Potenz vom Druck oder Volumen proportional gehen. Sofern also überhaupt ein Gas noch als ideal angesehen werden darf, ist also auch nach dieser Theorie der Reibungscoëfficient von Druck und Dichte so gut wie unabhängig. Das steht also mit der Maxwell'schen Behauptung in Einklang, und ausserdem trägt diese Theorie etwa vorhandener geringer Abhängigkeit von Druck und Dichte noch Rechnung, wenigstens bei mehratomigen Gasen.

Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so entsprechen auch diese Formeln der Maxwell'schen Behauptung nicht, sie geben zwar für mehratomige Gase eine grössere Abhängigkeit von der Temperatur, wenigstens in isopiestischen Vorgängen, als die übliche Formel 11), indessen ist diese Abhängigkeit selbst bei unendlich atomigen Gasen noch geringer $\left(\text{um } \frac{1}{6} \text{ des Exponenten}\right)$ als der Max-

well'schen Behauptung entspricht. Wie sich die Erfahrung hierzu stellt und wie die Abweichungen zu erklären sind, wird später dargelegt werden.

Führen wir in unseren Formeln an Stelle des specifischen Volumens das für alle Gase unter gleichen Verhältnissen gleiche Molekularvolumen $\mathfrak{v}$ ein und beachten die Beziehung unter 15) in Abschnitt 32 für (A), so wird, indem zur Abkürzung

$$17)\qquad M'' = \varepsilon\,(m)^{\frac{k+5}{6k}}\, e^{\alpha+\beta m}$$

gesetzt wird

$$18_1)\qquad \varrho = M''\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,\mathfrak{v}^{\frac{3k-5}{6k}},$$

$$18_2)\qquad \varrho = M''\,\overline{(R)}^{-\frac{5}{6k}}\,p^{\frac{5}{6k}}\,\mathfrak{v}^{\frac{1}{2}},$$

$$18_3)\qquad \varrho = M''\,\overline{(R)}^{\frac{3k-5}{6k}}\,p^{\frac{5-3k}{6k}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

M'' bestimmt die Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Ein Maximum oder Minimum kann eintreten für

$$19)\qquad m = -\frac{k+5}{6k\,\dfrac{d(\alpha+\beta m)}{dm}},$$

also wenn

$$\frac{d(\alpha+\beta m)}{dm}$$

negativ ist, ϱ ist dann ein Maximum. Das kommt vollständig überein mit dem, was in Abschnitt 32 über die Stosszahl gesagt ist, nur dass bei dieser es sich um ein Minimum handelt, und die Grenzwerthe sind dieselben. Maximum des Reibungswerthes und Minimum der Stosszahl treffen zusammen, die Maxima der Weglängen treffen, wie in Abschnitt 32 abgeleitet ist, früher ein. Die übliche Formel giebt solche Maxima und Minima nicht, da ihr zufolge der Reibungscoëfficient vielmehr ständig mit wachsendem Molekulargewicht anwachsen muss.

Endlich, da k bei idealen Gasen höchstens gleich $\frac{5}{3}$ sein kann und wenigstens gleich 1 sein muss, erhellt, dass der Exponent von m in der Gleichung für M'' zwischen $\frac{2}{3}$ (für einatomige Gase) und 1 (für unendlich atomige Gase) liegt. Bereits für dreiatomige Gase ist er nur wenig noch von 1 verschieden. Mit wachsender Atomzahl nimmt also die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Molekulargewicht rasch ab. Gase, deren Atomzahl fünf oder sechs überschritten hat, besitzen bei gleichem Molekulargewichte fast den gleichen Reibungscoëfficienten. Von derartigen Verhältnissen giebt die übliche Formel überhaupt keine

Rechnung. Wenn man α und β als wirkliche Constanten ansehen darf, sind die Grenzwerthe gegeben durch

$$m = -\frac{k+5}{6k\beta}.$$

Gehen wir nun zu den vorliegenden Erfahrungen über die Reibungsverhältnisse über, so ist zunächst hervorzuheben, dass keine von ihnen eine entscheidende Vergleichung mit den Ergebnissen der theoretischen Speculation mit Sicherheit zulässt, denn alle bisher ausgeführten Untersuchungen leiden an dem Mangel, dass die thermodynamischen Verhältnisse wenig oder gar keine Berücksichtigung gefunden haben. Man weiss nicht, ob die Vorgänge, welche die Beobachtungen geliefert haben, mehr adiabatisch oder isothermisch u. s. f. gewesen sind, und die Untersuchungen sind meist auf die Abhängigkeit von einer der Variabeln, dem Drucke oder der Temperatur gerichtet gewesen. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, welche die mathematische Entwickelung der erforderlichen Gleichungen — denn der Reibungscoëfficient kann aus den Beobachtungen nur errechnet werden — zur Berechnung bietet, und welche zu mehreren, oft nicht beurtheilbaren Vernachlässigungen zwingt.

Es handelt sich zunächst um die Voraussagung Maxwell's hinsichtlich der Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten allein von der Temperatur. Entscheidend hierfür sind die Versuche, welche bei constanten Drucken oder Dichten ausgeführt sind, also die Beobachtungen an schwingenden Körpern in Gasen, wie sie von O. E. Meyer[1]), Maxwell[2]), Kundt und Warburg[3]), Crookes[4]), zuletzt von Warburg und Babo[5]) ausgeführt sind. Die anderen Versuche über den Durchgang der Gase durch Röhren sind deshalb viel weniger beweisend, weil bei ihnen der Druck und die Dichte nothwendig variabel sind, und der Nachweis sich weniger auf Unabhängigkeit von Druck und Dichte als vielmehr auf solche von Differenzen dieser Grössen bezieht.

In der ersten Art von Versuchen also lässt man einen Körper, eine Kugel oder ein Pendel u. s. f. in einem Gase unter verschiedenen Drucken schwingen. Man nimmt an, dass der Körper allmälig das Gas in seine Bewegung mit einbezieht, also auch im Gase schwingende Bewegungen entstehen; diese sind an verschiedenen Stellen verschieden stark, wodurch Reibung der einzelnen Gastheile an einander bewirkt wird. Diese Reibung beeinflusst die Mitbewegung des Gases, und indem die Mitbewegung des Gases ihrerseits auf die Bewegung des

---

1) Pogg. Ann., Bd. 125, S. 177.
2) Proceedings of the Royal Society 1866, Vol. 15, p. 14.
3) Pogg. Ann., Bd. 155, Seite 337 ff.
4) Philosophical Transactions 1881, Vol. 172, p. 387.
5) Wiedemann's Ann., Bd. 17, S. 390.

Körpers einwirkt, kann man aus den Beobachtungen über diese letztere auf die Mitbewegung des Gases und hierdurch auf die Reibung in ihm schliessen.

Die betreffenden Versuche von O. E. Meyer und von Kundt und Warburg zeigen, dass völlig unabhängig vom Drucke der Reibungscoëfficient nicht ist. In zwei Versuchsreihen fand O. E. Meyer für Luft:

erste Versuchsreihe:

beim Druck von	757,5	500,6	251,1	mm Quecksilber
als Reibungscoëfficient	0,000332	0,000307	0,000236	$\frac{g}{cm.\ sec.}$,

zweite Versuchsreihe:

beim Druck von	749,1	499,7	250,5	mm Quecksilber
als Reibungscoëfficient	0.000388	0,000385	0,000318	$\frac{g}{cm.\ sec.}$.

Die Temperatur war in den ersten drei Beobachtungen 22,4° C., in den letzten drei 20,4° C. Beide Reihen zeigen deutlich eine Abnahme des Reibungscoëfficienten mit abnehmendem Drucke, also auch abnehmender Dichte des Gases. Sind auch die Zahlen für diesen Coëfficienten an sich vielleicht anfechtbar, der Gang derselben dürfte Zweifeln kaum unterliegen. Im Mittel hätten wir bei 21,4° C.:

für einen Druck von ...	750	500	250	mm Quecksilber,
als Reibungscoëfficienten	0.000360	0,000346	0,000277	$\frac{g}{cm.\ sec.}$.

Die Abnahme ist nicht gross, aber deutlich ausgesprochen.

Eine andere, nach derselben Methode ausgeführte Anzahl von Versuchen rührt von Kundt und Warburg her und bezieht sich auf Luft, Kohlensäure und Wasserstoff. Für jedes dieser Gase sind drei Versuchsreihen vorhanden, die ich, weil die Zahlen von den genannten Herren selbst nicht gerechnet sind, sämmtlich mittheilen will, indem ich noch bemerke, dass alle Zahlen sich auf 15° C. beziehen und die Reibungscoëfficienten in absoluten Einheiten $\frac{g}{cm.\ sec.}$ geben (s. Tabelle a. f. S.).

Die drei Reihen weichen zwar systematisch von einander ab, alle aber lassen eine Abnahme des Reibungscoëfficienten mit abnehmendem Drucke erkennen, zweifellos ist diese Abnahme von etwa 400 mm Quecksilberdruck ab vorhanden, während sie zwischen 400 und 750 nicht mit Sicherheit hervortritt. Die erste Reihe giebt die stärksten Aenderungen, die letzte die schwächsten, im ganzen sind die Aenderungen jedoch gering und namentlich gering bei der Kohlensäure. Leider lassen sich sichere Mittelwerthe nicht bilden, erstens weil die Reihen sich nicht vollständig entsprechen, zweitens weil, wie schon bemerkt, die Reihen

Erste Versuchsreihe:

Luft		Wasserstoff		Kohlensäure	
Druck mm Hg	Reibungs-coëfficient	Druck mm Hg	Reibungs-coëfficient	Druck mm Hg	Reibungs-coëfficient
380	0,0001932	380	0,0000956	380	0,0001567
20	1915	20	935		
7,7	1894	8,8	922		
2,4	1835	2,4	881		
1,53	1756	1,53	817		
0,63	1621	0,63	712		

Zweite Versuchsreihe:

mm Hg		mm Hg		mm Hg	
750	0,0001864	750	0,0000901	750	0,0001493
380	1862	380	901	380	1493
20,5	1852	20	894	20,5	1483
2,4	1804			2,4	1467
1,53	1763			1,54	1442
0,63	1674			0,65	1381

Dritte Versuchsreihe:

mm Hg		mm Hg		mm Hg	
750	0,0001894	750	0,0000918	750	0,0001524
380	1894	380	914	380	1511
20,5	1890	20,5	909	8,8	1506
7,3	1867	8,1	909	2,4	1498
2,4	1845	2,4	891	1,48	1473
1,53	1805	0,65	825	0,60	1433
0,63	1756				

systematisch von einander abweichen und nicht auf einander reducirt werden können.

Bei der zweiten Methode lässt man Gase durch enge Röhren unter verschiedenen Drucken strömen. Die Drucke werden am Eingange und am Ausgange der Röhren variirt. Da hier der Druck innerhalb der Röhre von Querschnitt zu Querschnitt sich ändert, gehen die Reibungserscheinungen unter verschiedenen Drucken vor sich, man nimmt von vornherein an, dass sie von diesen Drucken nicht abhängen und sieht zu, ob die dann berechneten Ausflussmengen oder Druckveränderungen am Eingange oder Ausgange der Röhre mit den beobachteten Mengen oder Druckänderungen übereinstimmen. Diese

Methode ist theoretisch sehr anfechtbar, sie ist aber sehr bequem und viel angewandt. Sie heisst auch die Methode der Transspirationsbeobachtungen. Ich habe schon bemerkt, dass es sich hier nur um eine Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von dem Ueberdruck an der Eingangsstelle in die Röhre und der Ausgangsstelle, nicht vom absoluten Drucke selbst handelt.

Aus den sehr ausgedehnten Versuchsreihen von Graham[1]) hat O. E. Meyer nachgewiesen, dass eine solche Abhängigkeit vom Ueberdruck mit Sicherheit nicht geschlossen werden kann, wenigstens nicht wenn es sich um Drucke zwischen 5 und 50 cm handelt. Dagegen tritt die Abhängigkeit vom Drucke bei höheren Drucken deutlich hervor. Entscheidend hierfür sind die Versuche von Warburg und Babo. Sie beziehen sich nur auf ein Gas, auf Kohlensäure, dafür reichen sie bis zu Ueberdrucken von mehr als 110 Atmosphären. Leider beginnen sie freilich erst bei Ueberdrucken von 43 Atmosphären, so dass zwischen 1 Atmosphäre und 43 Atmosphären eine breite Lücke klafft. Die Kohlensäure war nicht ganz luftfrei, doch betrug der Luftgehalt in keinem Falle 0,01 Volumenprocent, so dass er für unsere Frage kaum in Betracht kommt. Drei Versuchsreihen sind bei 32,6° C. ausgeführt, eine bezieht sich auf 40,3° C. Da die Versuchsreihen im übrigen mit einander congruiren, gebe ich sogleich die Mittelwerthe für 32,6° C. an, indem ich nur noch bemerke, dass die Drucke zwar nicht genau in Einheiten eines normalen Atmosphärendruckes gegeben sind, aber doch nahezu. Genau sind die hier als Drucke bezeichneten Grössen Zahlen, welche der Dichtigkeit des Stickstoffs entsprechen. Besonders dankenswerth ist, dass auch die Dichte der Kohlensäure in jedem Falle mitbestimmt ist:

Druck	Dichte	Reibungscoëfficient
43,1	0,100	0,000 177
60,7	170	189
70,3	240	212
75,0	310	240
77,1	380	277
77,9	450	323
78,4	520	370
79,3	590	429
82,3	660	499
90,7	730	579
111,5	800	683

Der Reibungscoëfficient steigt mit wachsendem Drucke und mit wachsender Dichte, und zwar mit letzterer noch regelmässiger als mit

[1]) Trans. 1846, p. 573 und 1849, p. 349.

ersterer, denn an der Stelle der Drucke, woselbst schon geringen Druckveränderungen starke Dichtigkeitsänderungen entsprechen, steigt der Reibungscoëfficient nicht in so geringem Maasse wie die Drucke, sondern so stark wie die Dichten. Das Ansteigen vermehrt sich mit wachsender Dichte. Da der Reibungscoëfficient unter normalen Verhältnissen nach den Angaben von O. E. Meyer etwa 0,000150 beträgt, so wächst er vom Druck 1 Atmosphäre bis zum Druck 43 Atmosphären um 0,000027, dagegen für die folgenden 42 Atmosphären um etwa 0,0004, das ist der 15fache Betrag.

Vergleichen wir diese Ergebnisse der Erfahrung mit den Angaben der verschiedenen Theorieen, so zeigt sich, dass an sich gute Uebereinstimmung vorhanden ist. Die letztgenannte Reihe von Versuchen müssen wir von vornherein ausschliessen, denn bei so hohen Drucken entspricht der Zustand der Kohlensäure nicht mehr dem eines idealen Gases, wie auch die Vergleichung der Reihe für die Drucke mit der für die Dichten, die nicht mehr dem Boyle'schen Gesetze entsprechen, lehrt. Alle anderen aber ergaben, dass zwar eine wirkliche Unabhängigkeit von Druck oder Dichte anscheinend unter keinen Umständen besteht, dass eine solche jedoch innerhalb eines weiten Intervalls von vielleicht $\frac{1}{100}$ Atmosphäre bis zu 10 Atmosphären mit hinreichender Genauigkeit angenommen werden kann.

Mit diesen Ermittelungen sind alle bisher aufgestellten Theorieen, auch die hier neu gegebene, in Einklang, denn auch nach letzterer ist eine Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Druck gar nicht oder nur in sehr geringem Maasse vorhanden, so lange das Gas noch als ein ideales betrachtet werden darf, d. h. bei nicht zu hohen und nicht zu geringen Drucken. Die hier aufgestellte Theorie verlangt vollständige Unabhängigkeit vom Druck innerhalb der bezeichneten Grenzen nur für einatomige Gase. Versuchsreihen mit wechselnden Drucken für solche Gase scheinen jedoch nicht vorzuliegen, nur Angaben für bestimmte Drucke sind mir bekannt. Diese Behauptung lässt sich also nicht prüfen. Für andere Gase geben die Formeln eine gewisse Abhängigkeit und ist die Prüfung möglich. Nehmen wir beispielsweise das Mittel der Versuchsergebnisse von O. E. Meyer für Luft, welches zwar kein einfaches Gas ist, aber sich wesentlich wie ein solches verhält, so käme, weil Sauerstoff und Stickstoff beide zweiatomig sind, die Formel unter 14_3) in Betracht. Die Abhängigkeit vom Druck entspräche der $\frac{1}{10}$ten Potenz des Druckes, und es wäre

$$\varrho = c p^{\frac{1}{10}},$$

woselbst c aus den Versuchen zu ermitteln ist. Man findet aus den angeführten Zahlen $c = 0{,}0002241$, und hiermit berechnet sich wieder

ϱ für die drei angegebenen Drucke zu 0,000345, 0,000331, 0,(so dass gegen die Beobachtungen Abweichungen bleiben von — 0,(— 0,000015, + 0,000032, also durchschnittlich von etwa 6 I was an sich nicht viel ist. Es wäre aber aus dieser Beobac reihe zu schliessen, dass die Formel eine zu geringe Abhän des Reibungscoëfficienten vom Druck angiebt. Dagegen folgt b weise aus der dritten Versuchsreihe von Kundt und Warbur die Formel eine zu grosse solche Abhängigkeit feststellt.

Aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen lässt sich ei scheidung nicht entnehmen; die ausserordentliche Schwierigk der ihre Ausführung verknüpft ist, macht die Ergebnisse s sicher; ist doch beispielsweise die Veränderlichkeit des Reibung cienten mit dem Drucke nach der ersten Versuchsreihe von I und Warburg fast dreimal so gross wie nach den beiden fol und nach diesen beiden kaum ein Zehntel so gross wie nach d suchsreihe von O. E. Meyer. Zu dieser Schwierigkeit komm ein Umstand, auf den hingewiesen werden muss.

In der Formel für ϱ bedeutet nämlich p den Druck, der Stelle, woselbst die Reibung herrschte, vorhanden war. Dieser nun hängt von der Bewegung ab und ist an verschiedenen Stel Gases während der Bewegung verschieden. In Folge der Be wird er kleiner sein als wenn Ruhe herrscht, und zwar um so im Verhältniss zum Drucke, wenn Ruhe herrschen würde, je das Gas ist. Was aber in den Beobachtungen angegeben w lediglich der statische Druck im Ruhezustande, nicht diese misch modificirte. Auch die Dichte variirt während der Be was gleichfalls nicht berücksichtigt werden kann. Welche Co in Folge dessen an den Druckangaben anzubringen ist, lä nicht sagen.

Auf einen anderen Mangel der vorliegenden Beobachtunge bald aufmerksam zu machen sein.

Für grössere Dichten ist, wie die Versuche von Warbu Babo erkennen lassen, selbst die von unserer Formel gegeb hängigkeit vom Volumen unzureichend. Es ist jedoch zu be dass für die wirklichen Gase k selbst mit wachsender Dichte z (Abschnitt [illegible]), dadurch nimmt auch die Abhängigkeit des Re coefficienten vom Volumen mit abnehmendem Volumen zu, al plicirren sich die Verhältnisse sehr, denn dann variiren au anderen Factoren, s. [illegible] selbst bei constantem ϑ, und [illegible] constantem v. [illegible] lässt sich darüber nicht aussagen, wi die Function [illegible] abhängig ist, nicht kenn einigen kann [illegible].

Gehen wir jetzt [illegible] Abhängigkeit von der Tem so liegen [illegible] wenige Versuche vor. Alle

dass der Reibungscoëfficient mit wachsender Temperatur ansteigt. Das entspricht auch allen bisher abgeleiteten Theorieen und nicht minder der hier dargelegten.

Nach den Angaben der verschiedenen Beobachter soll der Reibungscoëfficient unter den bei ihren Versuchen herrschenden Umständen einer Potenz der absoluten Temperatur proportional sein, die etwa zwischen $\frac{2}{3}$ und 1 liegen und mit der Atomzahl wachsen soll.

Die Hauptbeobachtungen sind an Transspirationsvorgängen gemacht und zwar in der eingehendsten Weise von Obermeyer[1]). Folgende Formeln gelten nach ihm:

Gas	Atomzahl	Molekulargewicht	Reibungscoëfficient
Wasserstoff	2	2	$0,0000861\,(1 + 0,003665\,t)^{0,70}$
Sauerstoff	2	32	$0,0001878\,(1 + 0,003665\,t)^{0,80}$
Stickstoff	2	28	$0,0001559\,(1 + 0,003665\,t)^{0,74}$
Luft	2	29	$0,0001678\,(1 + 0,003665\,t)^{0,76}$
Kohlenoxyd	2	30	$0,0001625\,(1 + 0,003665\,t)^{0,74}$
Stickoxydul	3	44	$0,0001353\,(1 + 0,003719\,t)^{0,93}$
Kohlensäure	3	44	$0,0001383\,(1 + 0,003701\,t)^{0,94}$
Aethylen	6	28	$0,0000922\,(1 + 0,003665\,t)^{0,96}$
Aethylchlorid	—	28	$0,0000889\,(1 + 0,003900\,t)^{0,98}$

t ist die Temperatur in der Celsiusscala gemessen. Das Anwachsen des Exponenten der Temperatur mit wachsender Atomzahl ist deutlich ausgesprochen. Nur die hier dargelegte Theorie sagt dieses Anwachsen wenigstens in isometrischen Versuchen unzweideutig voraus, alle anderen Theorieen ergaben für alle Gase unter allen Umständen nur die gleiche Abhängigkeit.

Was aber die Stärke dieser Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so scheint die von Maxwell angegebene der Erfahrung noch am besten zu entsprechen. Nach ihr soll der Reibungscoëfficient der Temperatur proportional ansteigen. Die übliche Formel unter 11) setzt ein Ansteigen proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur fest, wenn man sie nicht durch Wahl einer geeigneten Function für den Wirkungsradius σ der Erfahrung noch anpassen will. Die hier abgeleiteten Formeln sind für mehratomige Gase und isometrische Versuche günstiger gestellt, jedoch immer noch nicht so, wie es wünschenswerth wäre, der Exponent der Temperatur läge zwischen 0,6 für zweiatomige Gase und 0,833 für unendlich atomige, während er der Erfahrung zufolge zwischen etwa 0,75 für zweiatomige und 1,00

[1]) Carl's Repertorium 1877.

für unendlich atomige liegt, es bleibt eine Differenz von gegen 0,16 nach dieser Theorie und von 0,25 bis 0,50 nach der Formel unter 11).

Nun ist aber Folgendes zu beachten. Erstens ist k thatsächlich keine Constante, sondern selbst von der Temperatur abhängig. Da es mit wachsender Temperatur abnimmt, so nimmt die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von der Temperatur nach den gegebenen Formeln rascher zu, als es nach diesen Formeln den Anschein hat. So würde beispielsweise in isometrischen Vorgängen der Exponent von ϑ mit wachsender Temperatur selbst anwachsen.

Zweitens hängt der Reibungscoëfficient nicht bloss von der Temperatur ab, sondern auch, wie die Erfahrung lehrt und der hier dargelegten Theorie entspricht, auch von Druck und Dichte. Also muss die Abhängigkeit von der Temperatur verschieden ausfallen, je nachdem bei den betreffenden Versuchen ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet oder nicht. Adiabatische Vorgänge müssen eine andere Function der Temperatur ergeben als diabatische. Hierauf hat schon O. E. Meyer[1] hingewiesen und diesem Umstande dadurch Rechnung zu tragen versucht, dass er die betreffenden Vorgänge, nämlich bei den Transspirationsbeobachtungen von Graham, halb als adiabatische, halb als diabatische behandelte. Das letztere besagt, er nahm an, dass zwar ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfand, aber nicht in dem Maasse, wie er hätte stattfinden sollen und hätte stattfinden können, wenn die Vorgänge sich hinlänglich langsam abgespielt hätten. Angesichts der Unmöglichkeit, zu entscheiden, wie bei den vorliegenden Beobachtungen der Wärmeaustausch mit der Umgebung genau stattgefunden hat und angesichts des Umstandes, dass in der That die Leitungsfähigkeit der Gase zu gering ist, um bei den Geschwindigkeiten, mit welchen in den Versuchen die Vorgänge sich abgespielt haben, einen wirklichen, den Verhältnissen entsprechenden Wärmeaustausch zuzulassen, scheint mir diese Annahme von O. E. Meyer [illegible]. Die Vorgänge sind zum Theil [illegible].

[illegible] Vorgänge

$$[illegible]$$

[illegible]

$$[illegible]$$

[illegible] Gase $\frac{1}{2}$, für zweiatomige [illegible] man die Vorgänge bei den [illegible] ansehen, so würde hiernach

---

[illegible]

für sie ϑ in den Potenzen $\frac{1}{2}$, 0,72, 0,88 u. s. f. erscheinen und das entspräche den Angaben v. Obermayer's sehr gut. Wir können hiernach wohl sagen, dass aus den Beobachtungen ein Grund, die Richtigkeit der Formeln zu bezweifeln, nicht entnommen werden kann, dass im Gegentheil die Formeln in ihnen eine gewisse Stütze finden, denn den Verhältnissen entsprechend interpretirt, geben die Beobachtungen keine andere Abhängigkeit von der Temperatur als die Formeln auch. Das gilt jedoch nur für die hier abgeleiteten Gleichungen und für mehratomige Gase. Für einatomige Gase soll der Theorie zufolge ϱ immer proportional $\sqrt{\vartheta}$ sein. Von Koch liegt eine Angabe über den Exponenten von ϑ für Quecksilberdampf bei hohen Temperaturen (370° C.) vor. Danach soll dieser Exponent 1,6 betragen; das stimmt mit der Theorie absolut nicht und weicht auch von allen anderen Angaben, wonach der Exponent bei einatomigen Gasen am kleinsten sein sollte, ab. Eine Erklärung weiss ich nicht zu geben, vielleicht gelten die Formeln für Dämpfe überhaupt nicht.

Wir haben nun noch die Ergebnisse der Erfahrung hinsichtlich der Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Molekulargewicht und von der Atomzahl mit denen der Theorie zu vergleichen.

Die Hauptformel der üblichen Theorie unter 11) besagt, dass, wenn σ als constant betrachtet werden darf, der Reibungscoëfficient proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht anwächst, und zwar unabhängig von der Atomzahl. Nach den Angaben, die ich hierüber dem schon mehrfach erwähnten schönen Werke von O. E. Meyer entnehme, ist dieses allgemein sicher nicht der Fall. Vielmehr steigt der Reibungscoëfficient mit wachsendem Molekulargewicht erst an, um dann wieder abzunehmen, er ist eine periodische Function des Molekulargewichtes. Folgende Zusammenstellungen (s. Tab. a. f. S.) mögen das versinnbildlichen.

Die Zahlen sind sämmtlich auf 0° C. bezogen. Auf die Zahlen der beiden letzten Spalten kommen wir später zu sprechen. Die Tabelle beweist die obige Behauptung ohne Weiteres. Zunächst hängt hiernach zweifellos der Reibungscoëfficient von der Atomzahl ab, und zwar vermindert er sich mit steigender Atomzahl. So kommt dem siebenatomigen Methyläther weniger als die Hälfte des Betrages des Reibungscoëfficienten zu, welchen das an Molekulargewicht noch ein wenig geringere Argon aufweist. Der 15atomige Aether hat einen Reibungscoëfficienten, der nur halb so gross ist wie der der gleich schweren schwefligen Säure u. s. f. Ferner ist in den ausgedehnteren Reihen für ein-, zwei-, drei- und fünfatomige Gase das Anwachsen und die darauf folgende Abnahme des Reibungscoëfficienten mit wachsendem Molekulargewichte deutlich genug ausgesprochen. Wie die Grösse des Reibungscoëfficienten mit wachsender Atomzahl abnimmt, so verringert sich auch deren Veränderlichkeit mit dem Molekulargewicht.

Gas	Molekular-gewicht	Reibungs-coëfficient $\frac{g}{cm\text{-}sec}$	Mittlere Weglänge cm	Stosszahl Millionen
Einatomige Gase:				
Helium	4?	0,000 165	0,0000240	4840
Argon	40	0,000 208	0,0000099	3640
Quecksilberdampf	198,9	0,000 162	0,0000034	7540
Zweiatomige Gase:				
Wasserstoff	2	0,000 084	0,0000178	9520
Kohlenoxyd	27,8	0,000 167	0,0000095	4800
Stickstoff	27,9	0,000 167	0,0000095	4780
Stickoxyd	29,8	0,000 168	0,0000094	4750
Sauerstoff	31,8	0,000 191	0,0000102	4180
Chlorwasserstoff	36,2	0,000 141	0,0000071	5670
Chlor	70,4	0,000 128	0,0000046	6270
Dreiatomige Gase:				
Wasserdampf	17,9	0,000 097	0,0000071	7980
Schwefelwasserstoff	33,8	0,000 118	0,0000060	6730
Kohlensäure	43,7	0,000 145	0,0000065	5530
Stickoxydul	43,8	0,000 144	0,0000065	5550
Schweflige Säure	63,6	0,000 125	0,0000047	6390
Vieratomige Gase:				
Ammoniak	16,9	0,000 098	0,0000071	8160
Cyan	51,7	0,000 097	0,0000040	8250
Fünfatomige Gase:				
Grubengas	15,9	0,000 106	0,0000080	7530
Chlormethyl	50,1	0,000 105	0,0000044	7630
Methylchlorid	50	0,000 103		
Chloroform	119	0,000 096		
Sechsatomige Gase:				
Aethylen	28	0,000 099	0,0000042	8?90
Sieben- bis fünfzehnatomige Gase:				
Methyläther	46	0,000 092	0,000 0041	8650
Aethylchlorid	64	0,000 094		
Alkohol	46	0,000 083		
Aceton	58	0,000 073		
Benzol	78	0,000 071		
Aether	64	0,000 069		

Von allen diesen auffallenden Verhältnissen giebt die gewöhnliche Formel unter 11) keine Rechenschaft, doch kann sie freilich denselben angepasst werden, da für die Grösse σ nichts vorausbestimmt und nichts bekannt ist.

Was dagegen die Formeln anbetrifft, die hier abgeleitet sind, so ist schon auf Seite 322 dargelegt, wie sie genau das Nämliche voraussagen, was der Anblick der Zahlen in der Tabelle lehrt. Qualitativ entsprechen sie jedenfalls der Erfahrung, und zwar sowohl hinsichtlich der Abhängigkeit vom Molekulargewicht als auch in Bezug auf die Abhängigkeit von der Atomzahl. Die quantitative Prüfung ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil das vorliegende Material doch sehr unvollständig und unsicher ist. In der Gruppe der einatomigen Gase ist fast alles ungewiss, für Helium und Argon stehen die Molekulargewichte nicht fest, für Quecksilberdampf ist der Reibungscoëfficient für 0^0 mit einem unsicheren Temperaturcoëfficienten durch ein so weites Intervall wie 370^0, wodurch er auf $^1/_4$ des beobachteten Werthes reducirt wird, errechnet. In der Reihe für zweiatomige Gase dürften noch die sichersten Zahlen stehen, doch fällt hier die Angabe für Sauerstoff stark heraus, sie ist grösser als für Stickstoff und, wie hinzugefügt werden kann, für Luft ($\varrho = 0{,}000172$). Ueber die Zahlen in der Reihe der dreiatomigen Gase habe ich kein Urtheil, für Kohlensäure jedoch wird oft eine viel grössere Zahl für den Reibungscoëfficienten angegeben. Die Zahlen der übrigen Reihen kommen für eine quantitative Prüfung überhaupt nicht in Betracht.

Das Maximum des Reibungscoëfficienten scheint bei zweiatomigen Gasen bei einem geringeren Molekulargewicht einzutreten (etwa bei 32) wie bei dreiatomigen (etwa bei 40). Das würde mit unserer Theorie stimmen, wenn, was ja sehr nahe liegt, α und β als constant angesehen werden dürfen, denn es ist dann der Grenzwerth für das Molekulargewicht bei zweiatomigen Gasen $-\frac{0{,}76}{\beta}$, bei dreiatomigen $-\frac{0{,}81}{\beta}$, also bei letzteren jedenfalls grösser als bei ersteren. Den Werth von β kann man hieraus leider nicht mit einiger Sicherheit berechnen, weil sich die Grenzwerthe für m aus den Beobachtungsdaten nur ungenau vermuthen lassen. Nur die Grössenordnung wäre zu ermitteln. Aus den Angaben für zweiatomige Gase erhielte man mit $m = 32$ als Grenzwerth etwa $\beta = -0{,}024$, aus denjenigen für dreiatomige mit $m = 40$ etwa $\beta = -0{,}020$. Trotz der nahen Uebereinstimmung kann man diese Zahlen doch nur als erste rohe Näherungswerthe ansehen.

Zur genaueren Ermittelung müssen die Werthe des Reibungscoëfficienten selbst herangezogen werden. Die hier anzuwendende Formel 18_3) in Verbindung mit Formel 17) ergiebt in gewöhnlichen Logarithmen

$$\log \varrho = \log z + \frac{k+5}{6k} \log m + (\alpha + \beta m) \log e$$
$$+ \frac{5-3k}{6k} (\log p - \log \overline{R}) + \frac{1}{2} \log \vartheta,$$

also

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - \log z - \frac{1}{2} \log \vartheta - \frac{k+5}{6k} \log m$$
$$- \frac{5-3k}{6k} (\log p - \log \overline{R}).$$

Indem wir alles auf absolute Einheiten beziehen und für p den Normaldruck 1013217 und für ϑ die Temperatur 0° C., also 273 ansetzen, wird, weil $\overline{R} = 82889500$ und z nach O. E. Meyer gleich 0,30967 ist,

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}70898 + \frac{5-3k}{6k} 1{,}91280$$
$$- \frac{k+5}{6k} \log m.$$

Ich führe die Rechnung für einatomige, zweiatomige und dreiatomige Gase aus und setze für diese Gase $k = \frac{5}{3}$; 1,4; 1,3, somit

$$\frac{5-3k}{6k} = 0, \quad \frac{1}{10{,}5}, \quad \frac{1{,}1}{7{,}8},$$
$$\frac{k+5}{6k} = \frac{2}{3}, \quad \frac{8}{10{,}5}, \quad \frac{2{,}1}{2{,}6},$$

wonach wir erhalten für einatomige Gase

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}70898 - \frac{2}{3} \log m,$$

für zweiatomige Gase

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}52681 - \frac{8}{10{,}5} \log m,$$

für dreiatomige Gase

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}43923 - \frac{2{,}1}{2{,}6} \log m.$$

Da es nicht ohne Interesse ist, die Werthe von $(\alpha + \beta m) \log$ selbst kennen zu lernen, lasse ich sie, abgesehen von den in den Formeln stehenden Constanten, folgen. Sie sind sämmtlich negativ.

4,1838	4,3043	5,0252
4,7499	4,8775	5,1590
5,3232	4,8790	5,1636
	4,8977	5,1718
	4,8634 !	5,3593
	5,0836	
	5,3008 [1])	

Abgesehen von der mit einem Ausrufungszeichen versehenen Zahl für Sauerstoff wachsen alle mit wachsendem Molekulargewicht. Man erhält nun folgende Werthe durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate:

für einatomige Gase

$$\alpha = -11{,}61, \quad \beta = -0{,}01190,$$

für zweiatomige Gase [2])

$$\alpha = -11{,}41, \quad \beta = -0{,}03226,$$

für dreiatomige Gase

$$\alpha = -12{,}28, \quad \beta = -0{,}01267.$$

Die Werthe für α und β sind also wohl sicher als durchaus real zu bezeichnen, wenn auch die Erfahrungen nicht hinreichen, sie absolut mit hinreichender Genauigkeit abzuleiten. Der Gang der hiernach zu berechnenden Reibungscoëfficienten entspricht in jeder Reihe genau dem der beobachteten Zahlen, die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung sind aber nicht unerheblich. Am grössten sind sie für die einatomigen Gase, wiewohl hier nur eine Gleichung überschüssig ist. Angesichts dessen, was früher über die Unsicherheit der Molekulargewichte zweier Gase und die Unsicherheit des Reibungscoëfficienten für das dritte Gas gesagt ist und der Anwendbarkeit der Formeln für das letztere (weil die Bestimmung des Reibungscoëfficienten sich auf den Körper im dampfförmigen, nicht ideal gasförmigen Zustande bezieht) wird dieses nicht Wunder nehmen. Für die anderen beiden Reihen, von denen die erste fünf, die zweite drei überschüssige Gleichungen bietet, ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine viel bessere und ausserdem — und das ist von Wichtigkeit und spricht weiter zu Gunsten der Theorie — ist das Verhalten der Formel zu den Zahlenreihen bei den zweiatomigen Gasen entgegengesetzt wie bei den dreiatomigen, für jene giebt die Formel

[1]) Für Chlor ist $k = 1{,}34$ abweichend von dem für zweiatomige Gase sonst geltenden Werth 1,40.

[2]) Abgesehen von Chlor, wofür die Constante α einen etwas anderen Werth haben muss.

nicht aus den angegebenen Gründen beigebracht werden. Dass man auf die Schwankungen, welche die Werthe für die mittlere Weglänge innerhalb jeder Reihe aufweisen, gar kein Gewicht zu legen hat, braucht wohl nicht erst begründet zu werden.

Eine Folge der so geringen mittleren Weglänge und der, wie wir früher Abschn. 23 gesehen haben, so grossen molekularen Geschwindigkeit ist die ausserordentliche Grösse der Stosszahl, sie beträgt bei allen aufgeführten Gasen mehr als 4000 Millionen in der Secunde, steigt aber zu fast 10000 Millionen. Die Gasmolekel bewegen sich also kaum $\frac{1}{4000}$ milliontel Secunde ungehindert, so dass es sich bei ihnen eigentlich mehr um ein ausserordentlich rasches Zittern nach allen möglichen Richtungen wie um wirkliche Fortbewegung handelt; dass eine Gasmolekel in endlicher Zeit ihre Lage um irgend eine messbare Strecke verändern kann, wird man hiernach kaum annehmen wollen, wenigstens würde man das für einen merkwürdigen Zufall betrachten, wenn das ja geschehen sollte. Indessen darf man nicht vergessen, dass es sich hier nur um mittlere Verhältnisse handelt, einzelne Molekeln werden endliche Strecken ungehindert durchmessen. Ihre Zahl liesse sich auch an der Hand des Maxwell'schen Gesetzes über die Vertheilung der Geschwindigkeiten berechnen. Doch hat das keinen Werth. Im Allgemeinen gehören besondere Vorgänge dazu, wenn Gasmolekeln sich um endliche Strecken von Ort zu Ort fortbewegen sollen. Dahin zählt die nicht weiter interessirende Strömung und dann die Diffusion, zu deren Besprechung wir übergehen.

43. Kinetische Theorie der Diffusion der Gase, Theorie von Maxwell.

Die thermodynamischen Verhältnisse der Diffusion sind schon in Abschnitt 35 behandelt. Hier kommt es auf den eigentlichen kinetischen Vorgang an. Ich erinnere daran, dass bei der Diffusion die drei Gleichungen bestehen:

$$
1) \quad \begin{aligned} p &= \Sigma p_k = const, \\ n &= \Sigma n_k = const, \\ \vartheta &= const. \end{aligned}
$$

p ist der Gesammtdruck des Gemisches, n ist die Gesammtzahl aller Molekeln des Gemisches in einer Volumeneinheit, ϑ ist die Temperatur, alle diese Grössen sollen an allen Stellen des Gemisches immer den nämlichen Werth haben, wie auch die Partialdrucke p_k und die Partialzahlen n_k variiren mögen. Wenn nun trotzdem die Gase sich durch einander bewegen, so kann das nur dadurch stattfinden, dass eben ihre Partialdrucke nicht überall gleich sind.

Wir betrachten den Fall zweier Gase. Sie sollen sich in einer cylindrischen horizontalen Röhre befinden und ihre Bewegung gehe parallel der Axe der Röhre, die wir mit x bezeichnen. Jedes der Gase geht von Orten höheren zu Orten niedrigeren Partialdruckes, und zwar so lange, bis jedes von ihnen die Röhre überall mit gleicher Dichte erfüllt und sein Partialdruck überall der nämliche ist. Ist der Partialdruck des einen Gases an einem Querschnitte p_1 und an dem davon nur $\pm \frac{1}{2}\, dx$ abstehenden p_1', so haben wir

$$2_1)\qquad p_1' = p_1 \pm \frac{1}{2}\frac{d p_1}{d x}\, d x.$$

Analog ist

$$2_2)\qquad p_2' = p_2 \pm \frac{1}{2}\frac{d p_2}{d x}\, d x$$

für das zweite Gas. Ferner ist auch

$$3_1)\qquad n_1' = n_1 \pm \frac{1}{2}\frac{d n_1}{d x}\, d x,$$

$$3_2)\qquad n_2' = n_2 \pm \frac{1}{2}\frac{d n_2}{d x}\, d x.$$

Multiplicirt man die letzten Gleichungen mit $\overline{R}\vartheta$ und beachtet, dass allgemein

$$\overline{R}\vartheta\, n_k = p_k$$

ist, so findet sich hiernach

$$\overline{R}\vartheta\,\frac{d n_1}{d x} = \frac{d p_1}{d x},\quad \overline{R}\vartheta\,\frac{d n_2}{d x} = \frac{d p_2}{d x}.$$

Nun haben wir, ganz ähnlich wie früher (S. 315 ff.), für die Anzahl $(n_1)_-$ der von Seite der abnehmenden x in Richtung der wachsenden x durch den Querschnitt q bei x in der Zeiteinheit gehenden Molekeln des ersten Gases

$$(n_1)_- = q\left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty d r$$
$$\left(n_1 - \frac{r}{2}\frac{d n_1}{d x}\cos\vartheta\right) \nu_1 \psi^2 e^{-\frac{\nu_1 r}{\psi}} e^{-\varepsilon_1^2\psi^2} \sin\vartheta\cos\vartheta$$

und analog die Zahl $(n_1)_+$ der von Seite der zunehmenden x in Richtung der abnehmenden x durch den Querschnitt q gehenden Molekeln des gleichen Gases

$$(n_1)_+ = q\left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty d r$$
$$\left(n_1 + \frac{r}{2}\frac{d n_1}{d x}\cos\vartheta\right) \nu_1 \psi^2 e^{-\frac{\nu_1 r}{\psi}} e^{-\varepsilon_1^2\psi^2} \sin\vartheta\cos\vartheta.$$

Die Differenz $(n_1)_+ - (n_1)_-$ giebt den Ueberschuss, welcher sich in Richtung der wachsenden x durch den Querschnitt bei x bewegt, nämlich:

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -q\left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\,v \int_0^{2\pi} d\,\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\,\vartheta \int_0^\infty d\,r\,\nu_1\,r\,\frac{d\,n_1}{d\,x}\,v^2 e^{-\frac{\nu_1 r}{v}}$$
$$e^{-\varepsilon_1^2 v^2} \sin\vartheta \cos^2\vartheta.$$

Für ν_1, welches streng genommen von r abhängig ist, denken wir uns einen mittleren Werth eingeführt, wir können dann alle Integrationen bis auf diejenige nach v ausführen. Die Integration nach ω giebt den Factor 2π, die nach ϑ den Factor $\frac{1}{3}$, die nach r endlich den Factor $\frac{v^2}{\nu_1^2}$, somit wird

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -q\left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{d\,n_1}{d\,x}\,\frac{2\pi}{3}\int_0^\infty \frac{v^4}{\nu_1}\,e^{-\varepsilon_1^2 v^2}\,d\,v.$$

Für das zweite Gas haben wir genau ebenso für die Zahl der im Ueberschuss nach der Seite der abnehmenden x sich bewegenden Molekel

$$(n_2)_- - (n_2)_+ = -q\left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{d\,n_2}{d\,x}\,\frac{2\pi}{3}\int_0^\infty \frac{v^4}{\nu_2}\,e^{-\varepsilon_2^2 v^2}\,d\,v.$$

In der ersten Gleichung ist ν_1 die Anzahl Stösse, die eine Molekel des ersten Gases, der die Geschwindigkeit v zukommt, in der Zeiteinheit erfährt und als solche von v, gemäss der Formel 11) in Abschnitt 27, abhängig. Setzen wir jedoch an Stelle dieses ν_1 den für alle Molekeln im Durchschnitt geltenden Werth, so haben wir (S. 139)

$$\int_0^\infty \frac{v^4}{\nu_1}\,e^{-\varepsilon_1^2 v^2}\,d\,v = \frac{1}{\nu_1}\int_0^\infty v^4\,e^{-\varepsilon_1^2 v^2}\,d\,v = \frac{1}{\varepsilon_1^5}\,\frac{4!}{2!\,2^5}\,\frac{\sqrt{\pi}}{\nu_1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\nu_1\,\varepsilon_1^5}.$$

Somit:

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -\frac{q}{4}\,\frac{1}{\nu_1\,\varepsilon_1^2}\,\frac{d\,n_1}{d\,x},\quad (n_2)_+ - (n_2)_- = +\frac{q}{4}\,\frac{1}{\nu_2\,\varepsilon_2^2}\,\frac{d\,n_2}{d\,x}$$

Andererseits haben wir

[illegible]

und

[illegible]

so erhalten wir

$$[illegible] = -\frac{\pi q}{16}\,\bar{v}_2\,l_2\,\frac{d\,n_2}{d\,x}$$

Bezeichnen wir allgemein $(n)_+ - (n)_-$ durch $\varDelta n$, so ist hiernach

4) $$\varDelta n_1 = -\frac{\pi q}{16}\overline{\psi_1 l_1}\frac{d n_1}{d x}, \quad \varDelta n_2 = -\frac{\pi q}{16}\overline{\psi_2 l_2}\frac{d n_2}{d x}.$$

Den Ausdruck

5) $$\varDelta n = -\frac{\pi q}{16}\left(\overline{\psi_1 l_1}\frac{d n_1}{d x} + \overline{\psi_2 l_2}\frac{d n_2}{d x}\right)$$

können wir hiernach als die Menge Gemisch der beiden Gase bezeichnen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q nach Richtung der wachsenden x wandert. In diesem Gemische als Ganzes aufgefasst müssen $\frac{n_1}{n}\varDelta n$ Molekeln des Gases erster Art und $\frac{n_2}{n}\varDelta n$ Molekeln des Gases zweiter Art vorhanden sein. Denken wir uns, während die Zahl $\varDelta n_1$ der Molekeln des ersten Gases durch q geht, das Gemisch $\varDelta n$ entgegengesetzt wandern, so gehen mit ihm $\frac{n_1}{n}\varDelta n$ Molekeln des ersten Gases zurück nach der Seite der abnehmenden x. Insgesammt verbleiben also an Molekeln des ersten Gases im Ueberschuss auf der Seite von q, welche nach den wachsenden x gerichtet ist:

$$\varDelta n_1 - \frac{n_1}{n}\varDelta n.$$

Diese überschiessende Zahl nennen wir δn_1 und erhalten hiernach

6_1) $$\delta n_1 = -\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\overline{\psi_1}\, l_1\frac{d n_1}{d x} - n_1\overline{\psi_2}\,\overline{l_2}\frac{d n_2}{d x}\right)$$

und ähnlich

6_2) $$\delta n_2 = +\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\overline{\psi_1}\, l_1\frac{d n_2}{d x} - n_1\overline{\psi_2}\,\overline{l_2}\frac{d n_1}{d x}\right).$$

Beachtet man noch, dass, weil $n = n_1 + n_2$ eine Constante ist,

$$\frac{d n_1}{d x} = -\frac{d n_2}{d x}$$

sein muss, so folgt

7_1) $$\delta n_1 = -\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\overline{\psi_1}\,\overline{l_1} + n_1\overline{\psi_2}\, l_2\right)\frac{d n_1}{d x},$$

7_2) $$\delta n_2 = -\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\overline{\psi_1}\,\overline{l_1} + n_1\overline{\psi_2}\, l_2\right)\frac{d n_2}{d x}.$$

Den in beiden Gleichungen gleichen Factor bezogen auf Flächeneinheit

8_1) $$D = \frac{\pi}{16 n}\left(n_2\overline{\psi_1}\, l_1 + n_1\overline{\psi_2}\,\overline{l_2}\right)$$

nennt man den Diffusionscoëfficienten.

Von den Molekeln δn_1, welche in der Zeiteinheit im Ueberschuss durch q nach der Seite wachsender x wandern, verbleibt in dem Raume

zwischen dem Querschnitt q und einem von diesem um dx abstehenden Querschnitte die Anzahl

$$D\frac{d^2 n_1}{dx^2} q\,dx.$$

Nun ist aber die Aenderung, welche die Anzahl n_1 der Molekeln des ersten Gases in einer Volumeneinheit innerhalb der Zeiteinheit erfährt, $\frac{d n_1}{dt}$, also die entsprechende Aenderung der Anzahl im Volumen $q\,dx$ zwischen den betrachteten Querschnitten $\frac{d n_1}{dt} q\,dx$. Somit erhalten wir

$$9_1)\quad \frac{d n_1}{dt} = D\frac{d^2 n_1}{dx^2},$$

$$9_2)\quad \frac{d n_2}{dt} = D\frac{d^2 n_2}{dx^2}.$$

Das sind zwei partielle Differentialgleichungen für die Grössen n_1 und n_2. Sie rühren von v. Stephan her. Sie entsprechen vollständig den Gleichungen für die Wärmebewegung längs einer Richtung und die Diffusionsconstante spielt dieselbe Rolle wie die Leitungsfähigkeit für Wärme. Da übrigens

$$p_1 = \overline{R} n_1 \vartheta, \quad p_2 = \overline{R} n_2 \vartheta$$

ist, so haben wir auch

$$10_1)\quad \frac{d p_1}{dt} = D\frac{d^2 p_1}{dx^2},$$

$$10_2)\quad \frac{d p_2}{dt} = D\frac{d^2 p_2}{dx^2}.$$

Gleichungen für die Partialdrucke in ihren Aenderungen nach Zeit und Raum. Endlich ist auch

$$11_1)\quad \frac{d \mu_1}{dt} = D\frac{d^2 \mu_1}{dx^2},$$

$$11_2)\quad \frac{d \mu_2}{dt} = D\frac{d^2 \mu_2}{dx^2}.$$

Es ist überall angenommen, dass D von x nicht abhängt. Trifft dieses nicht zu, so hat man allgemein

$$12)\quad \frac{d a}{dt} = \frac{d^2(D a)}{dx^2}, \quad a = p_1, \mu_1, n_1; p_2, \mu_2, n_2.$$

Von besonderem Interesse für uns ist zunächst der Diffusionscoëfficient D. Wir können dem Ausdrucke für ihn mit Hülfe früherer Entwickelungen sehr verschiedene Formen geben. Ersetzen wir die mittleren Weglängen l durch $\frac{v}{\nu}$, so wird auch

$$8_2)\qquad D = \frac{\pi}{16\,n}\left(n_2\,\frac{\overline{\psi_1^2}}{\nu_1} + n_1\,\frac{\overline{\psi_2^2}}{\nu_2}\right).$$

Die ν_1, ν_2 sind die Stosszahlen der Molekeln in einem Gemische zweier Gase und nach 15), 16) in Abschnitt 27 gleich

$$13_1)\qquad \nu_1 = \sqrt{2}\,\pi\,n_1\,\sigma_1^2\,\overline{\psi_1} + \pi\,n_2\,\sigma^2\,\sqrt{\overline{\psi_1^2} + \overline{\psi_2^2}},$$

$$13_2)\qquad \nu_2 = \sqrt{2}\,\pi\,n_2\,\sigma_2^2\,\overline{\psi_2} + \pi\,n_1\,\sigma^2\,\sqrt{\overline{\psi_1^2} + \overline{\psi_2^2}}.$$

Beachtet man, dass

$$\overline{\psi_1}^2 = \frac{8}{3\pi}\,\overline{\psi_1^2} = \frac{8}{\pi}\,\frac{p}{\mu} = \frac{8}{\pi}\,R_1\,\vartheta$$

ist, so wird

$$\nu_1 = \left(\sqrt{2}\,\pi\,n_1\,\sigma_1^2\,R_1^{\frac{1}{2}} + \pi\,n_2\,\sigma^2\,\sqrt{R_1 + R_2}\right)\left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\vartheta^{\frac{1}{2}},$$

$$\nu_2 = \left(\sqrt{2}\,\pi\,n_2\,\sigma_2^2\,R_1^{\frac{1}{2}} + \pi\,n_1\,\sigma^2\,\sqrt{R_1 + R_2}\right)\left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Hiernach hängen die Grössen $\frac{n_2}{\nu_1}$ und $\frac{n_1}{\nu_2}$, ausser von der Quadratwurzel der Temperatur, nur noch von dem Mischungsverhältniss $\frac{n_2}{n_1}$ der beiden Gase ab. Da ferner

$$n = \frac{p}{R\,\vartheta},$$

so folgt:

Der Diffusionscoëfficient D ist: 1. umgekehrt proportional dem Gesammtdrucke; 2. proportional der $\frac{3}{2}$-Potenz der absoluten Temperatur und 3. im Uebrigen nur noch abhängig von dem Mischungsverhältniss der Gase, alles dieses vorausgesetzt, dass die Wirkungssphären der Molekeln von Druck und Temperatur nicht abhängen. Das Erstere haben Loschmidt's und anderer Forscher Versuche bestätigt. Das Zweite steht mit der Erfahrung nicht ganz in Einklang, denn nach Loschmidt soll der Diffusionscoëfficient mit wachsender Temperatur rascher zunehmen, als der $\frac{3}{2}$ten-Potenz der Temperatur entspricht, und zwar soll er proportional dem Quadrate der Temperatur wachsen. Die hier dargelegte Theorie der mittleren Weglängen würde etwas günstigere Ergebnisse, wenigstens für isometrische Verhältnisse liefern, und zwar in demselben Maasse günstigere, als sie es für den Reibungscoëfficienten thut.

Einen anderen Ausdruck für D gewinnen wir durch Einführung dieses Reibungscoëfficienten. Sind ϱ_1, ϱ_2, ϱ die Reibungscoëfficienten der beiden Gase und ihres Gemisches, so haben wir, wenn wie früher (Art. 27)

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

gesetzt werden darf, zufolge 10) im Abschnitt 41

$$\sqrt{2}\,\pi\,\sigma_1^2 = \frac{2\,m_1\,\overline{\psi_1}}{\varrho_1}.\quad \sqrt{2}\,\pi\,\sigma_2^2 = \frac{2\,m_2\,\overline{\psi_2}}{\varrho_2}.$$

Aus diesen Gleichungen sind mit den bekannten Werthen ϱ, m und ψ die Wirkungsradien σ_1, σ_2 abzuleiten, woraus s Betrag für

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

ergiebt, so dass also ν_1 und ν_2 numerisch bestimmbar sind. dann in der Gleichung für D das n aus der Beziehung

$$n = \frac{p}{R\,\vartheta}$$

ermittelt wird, erhält man nur numerische Daten zur Vorausbere des Diffusionscoëfficienten, wenn noch das Mischungsverhältniss beiden Gase bekannt ist. O. E. Meyer hat eine solche Rechnu diejenigen Paare von Gasen angestellt, für welche Loschmi Diffusionscoëfficienten unmittelbar experimentell ermittelt hat. oft citirten Werke entnehme ich die folgende Gegenüberstellu berechneten Beträge für D und der beobachteten:

Gase	Diffusionscoëffic	
	berechnet	beob
Wasserstoff-Sauerstoff	0,688	0.
Wasserstoff-Kohlenoxyd	0,665	0,
Wasserstoff-Kohlensäure	0,575	0,
Wasserstoff-schweflige Säure	0,499	0,
Kohlenoxyd-Sauerstoff	0,174	0,
Sauerstoff-Kohlensäure	0,173	0,
Kohlenoxyd-Kohlensäure	0,133	0,
Grubengas-Kohlensäure	0,139	0,
Luft-Kohlensäure	0,133	0,
Stickoxydul-Kohlensäure	0,097	0,

Die Zahlen sind in absoluten Einheiten ausgedrückt. Die l einstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist eigentlich eine befriedigende, zumal die Theorie eine nicht unerhebliche Zah Vernachlässigungen einführen muss, um ihre Formeln numeri Rechnungen zugängig zu machen.

Maxwell hat auf Grund seiner Annahme über die Wirkung de ·keln auf einander eine andere Theorie der Diffusionserschein ı. Was hiernach in seiner Theorie als hypothetisch z n ist, kann in folgender Weise angegeben werden: Wenn

Gase gemischt sind und beide ausser der molekularen Bewegung auch Bewegungen als Massen haben, so ist die Aenderung, welche eine mittlere Geschwindigkeitscomponente eines Gases in Folge der Zusammenstösse mit Molekeln gleicher Art erleidet, zwar wie früher gleich Null, aber in Folge von Zusammenstössen mit Molekeln ungleicher Art nicht Null, sondern der Geschwindigkeitsdifferenz der Gase in ihrer Bewegung als Ganzes gleich zu setzen. Bezeichnet man diese Aenderung analog wie in Abschnitt 39 mit $\frac{D_{ki}}{D_{ki}\,t}$, wenn es sich um Zusammenstösse von Molekeln der Art k mit solchen der Art i handelt, so soll also sein

$$\frac{D_{11}\overline{\xi_1'}}{D_{11}t} = \frac{D_{22}\overline{\xi_2'}}{D_{22}t} = 0,$$

14)
$$\frac{D_{12}\overline{\xi_2'}}{D_{12}t} = \mathfrak{b}_1\,\mu_1\,(u_1 - u_2),$$
$$\frac{D_{21}\overline{\xi_2'}}{D_{21}t} = \mathfrak{b}_1\,\mu_2\,(u_2 - u_1).$$

$\mathfrak{b}_1$ ist eine Grösse ganz derselben Art, wie die in Art. 39 mit $\mathfrak{b}$ bezeichnete. Hiernach ist die weitere Rechnung folgende. Wir wenden die Maxwell'sche Grundgleichung I_1) in Abschnitt 39 auf ein Gemisch zweier Gase 1 und 2 für eines derselben, 1, an. Indem wir von derselben die Continuitätsgleichung

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial t} = -\frac{\partial(\mu_1\overline{\xi_1'})}{\partial x} - \frac{\partial(\mu_1\overline{\eta_1'})}{\partial y} - \frac{\partial(\mu_1\overline{\zeta_1'})}{\partial z}$$

zum Abzug bringen und beachten, dass die durch $\frac{D}{Dt}$ angezeigte Aenderung in die beiden Theile

$$\frac{D_{11}}{D_{11}t} + \frac{D_{12}}{D_{12}t}$$

zerfällt, erhalten wir

$$\mu_1\left(X\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\xi_1'} + Y\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\eta_1'} + Z\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\zeta_1'}\right) = \mu_1\frac{d_1\overline{Q}}{d_1t} - \mu_1\frac{D_{11}\overline{Q}}{D_{11}t}$$
$$-\mu_1\frac{D_{21}\overline{Q}}{D_{21}t} + \frac{\partial\mu_1\overline{(\xi_1'-u_1)Q}}{\partial x} + \frac{\partial\mu_1\overline{(\eta_1'-v_1)Q}}{\partial y} + \frac{\partial\mu_1\overline{(\zeta_1'-w_1)Q}}{\partial z}.$$

Setzt man hierin

$$Q = \xi_1' = \xi_1 + u_1,$$

so wird $\overline{Q} = u_1$, weil $\overline{\xi_1} = 0$ ist, $\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\xi_1'} = 1$, und es kommt wegen der Gleichungen unter 14)

$$15)\quad \mu_1 X = \mu_1 \frac{d_1 u_1}{d_1 t} - \mathfrak{b}_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial \mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)^2}}{\partial x}$$
$$\frac{\partial \mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)(\eta_1' - v_1)}}{\partial y} + \frac{\partial \mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)(\zeta_1' - w_1)}}{\partial z}.$$

Die Mittelwerthe

$$\overline{(\xi_1' - u_1)(\eta_1' - v_1)} \text{ und } \overline{(\xi_1' - u_1)(\zeta_1' - w_1)}$$

dürfen wir wieder als sehr klein ansehen, setzen wir nach früherem analog

$$\mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)^2} = p_1,$$

so wird

$$16)\quad \mu_1 X = \mu_1 \frac{d_1 u_1}{d_1 t} - \mathfrak{b}_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial p_1}{\partial x}.$$

Die Grösse p_1 entspricht dem Partialdrucke. Die Gleichung bestimmt die Bewegung des Gases 1 in dem Gasgemische. Sehen wir von der Existenz äusserer Kräfte ab, so haben wir es mit freier Diffusion zweier Gase in einander zu thun, und es ist, wenn wir jetzt die Indices 1, 2 an den Differentialzeichen als unnöthig weglassen:

$$17_1)\quad 0 = \mu_1 \frac{d u_1}{d t} - \mathfrak{b}_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial p_1}{d x},$$

$$17_2)\quad 0 = \mu_2 \frac{d u_2}{d t} - \mathfrak{b}_1 \mu_2 \mu_1 (u_1 - u_2) + \frac{\partial p_2}{\partial x}.$$

Entsprechende Gleichungen gelten für die anderen Richtungen. Im Allgemeinen sind die Geschwindigkeiten bei allen freien Diffusionserscheinungen sehr klein, namentlich aber darf man von ihren Veränderungen ganz abstrahiren. Dann haben wir

$$p_1 = \mu_1 \overline{\xi_1^2},\quad p_2 = \mu_2 \overline{\xi_2^2}$$

und

$$18_1)\quad \frac{\partial p_1}{\partial x} = \mathfrak{b}_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1),$$

$$18_2)\quad \frac{\partial p_2}{\partial x} = \mathfrak{b}_1 \mu_1 \mu_2 (u_1 - u_2).$$

Diese Gleichungen besagen das Nämliche, wie die von v. **Stephan** in seiner Theorie der Diffusionserscheinungen gemachte Hypothese, dass nämlich der Diffusionsbewegung eines Gases in einem Gemische stets ein Widerstand entgegenwirkt, welcher der relativen Geschwindigkeit der durch einander diffundirenden Gase proportional ist. Von diesen Gleichungen gelangen wir zu den früher angegebenen Gleichungen für die Diffusionserscheinungen in folgender Weise: Neben denselben bestehen die Continuitätsbedingungen

$$19)\quad \frac{\partial \mu_1}{\partial t} = -\frac{\partial (\mu_1 u_1)}{\partial x},\quad \frac{\partial \mu_2}{\partial t} = -\frac{\partial (\mu_2 u_2)}{\partial x}.$$

Ist nun, wie früher angenommen ist, die Temperatur überall in dem Gemische die nämliche, so muss $\frac{p_1}{\mu_1}$ und $\frac{p_2}{\mu_2}$ von x und t unabhängig sein, also bekommen wir, indem wir uns in den obigen Continuitätsgleichungen μ_1 durch $p_1 \frac{\mu_1}{p_1}$ und μ_2 durch $p_2 \frac{\mu_2}{p_2}$ ersetzt denken,

20) $$\frac{\partial p_1}{\partial t} = -\frac{\partial (p_1 u_1)}{\partial x}, \quad \frac{\partial p_2}{\partial t} = -\frac{\partial (p_2 u_2)}{\partial x}.$$

Addirt man diese Gleichungen, so resultirt

$$\frac{\partial (p_1 + p_2)}{\partial t} = -\frac{\partial (p_1 u_1 + p_2 u_2)}{\partial x},$$

$p_1 + p_2$ aber ist der Gesammtdruck und soll als solcher bei Diffusionserscheinungen auch nicht variiren, demnach muss sein

21) $$\frac{\partial (p_1 u_1 + p_2 u_2)}{\partial x} = 0.$$

Die Diffusion soll in einer beiderseitig geschlossenen Röhre vor sich gehen — wie das bei den Versuchen von Loschmidt der Fall gewesen ist, an den Enden ist alsdann jedenfalls $u_1 = u_2 = 0$; daraus und aus der Gleichung 21) folgt, dass überhaupt

22) $$p_1 u_1 + p_2 u_2 = 0$$

ist. Hiernach bekommen wir

$$u_2 - u_1 = -u_1 \frac{p}{p_2},$$

23) $$\frac{\partial p_1}{\partial x} = -\mathfrak{b}_1 \frac{\mu_1 \mu_2}{p_1 p_2} p p_1 u_1,$$

somit weil $\frac{\mu_1 \mu_2}{p_1 p_2}$ constant ist, zufolge der Gleichungen 20)

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{\mathfrak{b}_1} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = \frac{1}{\mathfrak{b}_1} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p} \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2}.$$

Diese Gleichungen fallen mit den unter 10) gegebenen zusammen, wenn der Diffusionscoëfficient D gleich gesetzt wird

24) $$D = \frac{1}{\mathfrak{b}_1} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p}.$$

Diese aus Maxwell's Theorie folgende Gleichung stimmt mit der ursprünglich von v. Stephan angenommenen überein. Da

$$\frac{p_1}{\mu_1} \frac{p_2}{\mu_2} = R_1 R_2 \vartheta^2$$

[illegible]

44. [illegible] der [illegible].

[illegible] Fortpflanzung [illegible] Bewegung [illegible] Molekeln [illegible] wahrscheinlich [illegible]

[illegible] der Gleichung für [illegible] Flächeneinheit nach [illegible]

[illegible]

n [illegible] Volumeneinheit enthaltene [illegible] stattfindet, wenn Temperaturdifferenzen zwischen verschiedenen Stellen vorhanden sind, und [illegible] Dichtedifferenzen verbunden sein [illegible] an verschiedenen Stellen [illegible] sein. Betrachten wir die [illegible] nach der zur x-Axe parallelen. [illegible] zu ersetzen durch

[illegible]

$$\varepsilon \pm \frac{d\varepsilon}{dx} r \cos\vartheta.$$

Das ν behalten wir mit O. E. Meyer noch als unveränderlich bei, indem wir hierfür später einen Mittelwerth einsetzen. Nun ist bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung $n\varepsilon^3$ zu ersetzen durch

$$\varepsilon^3 n \pm \left(\varepsilon^3 \frac{dn}{dx} + 3\varepsilon^2 n \frac{d\varepsilon}{dx}\right) r \cos\vartheta$$

und $e^{-\varepsilon^2\psi^2}$ durch

$$e^{-\varepsilon^2\psi^2}\left(1 + 2\varepsilon\psi^2 \frac{d\varepsilon}{dx} r\cos\vartheta\right).$$

Also wird

$$\delta T = \frac{1}{2} mn \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, \nu\, e^{-\frac{\nu r}{\psi}} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \psi^4 F \cos\vartheta \sin\vartheta,$$

woselbst

$$F = 1 \pm \left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right] r\cos\vartheta$$

ist. Das $+$ oder $-$ Zeichen ist in F zu wählen, je nachdem der Wärmetransport nach Richtung der abnehmenden oder zunehmenden x stattfindet. Die Integration nach ω giebt 2π, die nach ϑ im ersten Theile von F giebt $\frac{1}{2}$, im zweiten Theile $\frac{1}{3}$, die nach r giebt im ersten Theile den Factor $\frac{\psi}{\nu}$, im zweiten Theile den $\frac{\psi^2}{\nu^2}$. Nach alledem wird

$$\delta T = \frac{\pi}{2} mn \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \psi^5 e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi \pm \frac{2\pi}{3}\frac{mn}{2}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2}$$
$$\left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right] d\psi.$$

Das erste Integral ist gleich $\frac{2!}{2\varepsilon^6}$, so dass

$$\delta T = \frac{mn}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{\varepsilon^3} \pm \frac{2}{3}\frac{mn}{2\sqrt{\pi}} \varepsilon^3 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2}$$
$$\left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right] d\psi$$

wird.

Nun hat Clausius den Grundsatz aufgestellt, dass die Wärmeübertragung an sich nicht durch Massenübertragung stattfinden soll, sondern lediglich eine Uebertragung lebendiger Kraft zu bedeuten hat. Man sieht die Richtigkeit dieses Grundsatzes am leichtesten bei stationären Wärmebewegungen ein, denn dann findet zwar eine Wärme-

übertragung statt, aber die Dichte bleibt an jeder Stelle stets die nämliche. Für die Uebertragung an Masse nach einer Richtung haben wir aber gemäss einer der Gleichungen im voraufgehenden Abschnitte

$$(n)_{\mp} = -\int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left(n \pm \frac{dn}{dx} r\cos\vartheta\right) \psi^2$$

$$e^{-\frac{\nu r}{\psi}} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \sin\vartheta\cos\vartheta.$$

Hierin haben wir nunmehr noch ε zu ersetzen durch

$$\varepsilon \pm \frac{d\varepsilon}{dx} r\cos\vartheta,$$

wonach wir bekommen

$$(n)_{\mp} = -n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\,\psi^2 \nu e^{-\varepsilon^2\psi^2} e^{-\frac{\nu r}{\psi}} \cos\vartheta\sin\vartheta\, F.$$

Nach Clausius soll nun $(n)_+ - (n)_-$ Null sein, das heisst

$$0 = \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\,\nu e^{-\varepsilon^2\psi^2} e^{-\frac{\nu r}{\psi}}$$

$$\left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx} r\cos\vartheta\right] \psi^2\cos^2\vartheta\sin\vartheta,$$

woraus nach Ausführung der Integrationen in der oben schon angegebenen Weise folgt

$$0 = \int_0^\infty d\psi \frac{\psi^4}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right].$$

Das ist eine Bedingungsgleichung zwischen $\frac{dn}{dx}$ und $\frac{d\varepsilon}{dx}$; ihre explicite Darstellung hängt von der Ausführung der Integration nach ψ ab, diese wieder ist bestimmt durch die Annahme über ν. Für dieses ν ist eine genaue Formel nicht angebbar, die am meisten in Betracht kommende ist die unter 11) in Art. 27 enthaltene. Mit dieser Formel ist das obige Integral durch Quadraturen von W. Conrau gerechnet. O. E. Meyer giebt hiernach als Beziehung zwischen $\frac{dn}{dx}$ und $\frac{d\varepsilon}{dx}$ die Gleichung

1) $$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = \frac{1{,}42132}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Hiernach finden wir

$$\delta T = \frac{mn}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\varepsilon^2} \pm \frac{4}{3} \frac{mn}{2\sqrt{\pi}} \varepsilon^2 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} (2{,}21066 - \varepsilon^2 \psi^2)\, d\psi \frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Für die Differenz der Uebertragung von lebendiger Kraft, also für die resultirende Wärmeströmung ΔT in Richtung wachsender x folgt hieraus

$$\Delta T = -\frac{8}{3} \frac{mn}{2\sqrt{\pi}} \varepsilon^2 \frac{d\varepsilon}{dx} \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} (2{,}21066 - \varepsilon^2 \psi^2)\, d\psi.$$

Wir haben nun

$$\varepsilon^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{\overline{\psi^2}} = \frac{3}{2} \frac{1}{3\frac{p}{\mu}} = \frac{1}{2R\vartheta},$$

somit

$$\frac{d\varepsilon^2}{dx} = -\frac{1}{2R\vartheta^2} \frac{d\vartheta}{dx} = -\frac{\varepsilon^2}{\vartheta} \frac{d\vartheta}{dx}.$$

Andererseits haben wir ferner, wenigstens für einatomige Gase,

$$\vartheta = \frac{\overline{\psi^2}}{2c_v} = \frac{3}{4\varepsilon^2 c_v},$$

wodurch

$$\frac{d\varepsilon^2}{dx} = -\frac{4c_v\varepsilon^4}{3} \frac{d\vartheta}{dx}$$

wird, und man

$$\Delta T = \frac{8}{9} \frac{mn}{\sqrt{\pi}} c_v \varepsilon^5 \frac{d\vartheta}{dx} \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} (2{,}21066 - \varepsilon^2 \psi^2)\, d\psi$$

erhält. Nun ergiebt aber die Theorie der Wärmebewegung von Fourier

$$\Delta T = -\bar{k} \frac{\partial\vartheta}{\partial x},$$

woselbst $\bar{k}$ den Coëfficienten der Wärmeleitung bedeutet, somit bekommen wir für diesen Coëfficienten die Gleichung

$$\bar{k} = \frac{8}{9} \frac{mn}{\sqrt{\pi}} c_v \varepsilon^5 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} (\varepsilon^2 \psi^2 - 2{,}21066)\, e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi.$$

Darin ist zufolge 11) in Abschnitt 27

$$\nu = \frac{n\pi\sigma^2}{2} \left(\bar{\psi} e^{-\varepsilon^2\psi^2} + \frac{4\psi^2 + \frac{\pi}{2}\overline{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\,\psi} \int_0^{\varepsilon\psi} e^{-x^2}\, dx \right).$$

Führen wir also $\varphi = \varepsilon\psi$ als Variabele ein, so ist

$$\nu = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\,\bar{v}\left(e^{-\varphi^2} - \frac{4\varphi^2 - \frac{\pi}{2}\varepsilon^2\bar{v}^2}{\varepsilon\sqrt{\pi}\,\varphi}\int_0^{\varphi} e^{-x^2}\,dx\right),$$

also wegen $\varepsilon^{-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\bar{v}$

$$\nu = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\,\bar{v}\left(e^{-\varphi^2} - \frac{2\varphi^2+1}{\varphi}\int_0^{\varphi} e^{-x^2}\,dx\right).$$

Den Klammerausdruck, der nur eine Zahl sein kann, nennen wir ν', so wird

$$2_1)\quad \bar{k} = \frac{8}{9}\,\frac{n}{\sqrt{\pi}}\,c_v\,\varepsilon^5\,\frac{2m}{n\pi\sigma^2\bar{v}}\,\frac{1}{\varepsilon^7}\int_0^{\infty}\frac{\varphi^5}{\nu'}\,(\varphi^2 - 2{,}21066)\,e^{-\varphi^2}\,d\varphi.$$

Das Integral, welches ebenfalls nur eine Zahl bedeuten kann, nennen wir z' und haben

$$\bar{k} = \frac{16\,c_v z' m}{9\pi\sqrt{\pi}\,\sigma^2\bar{v}\,\varepsilon^2} = \frac{4}{9}\,z'\,c_v\,\frac{\bar{v}m}{\sqrt{\pi}\,\sigma^2}.$$

Vergleichen wir dieses mit dem Werthe für ϱ in 10) Art. 41, so folgt

$$\bar{k} = \frac{4\sqrt{2\pi z'}}{9z}\,c_v\,\varrho,$$

das heisst der Leitungscoëfficient ist proportional der specifischen Wärme bei constantem Volumen und dem Reibungscoëfficienten. Für die Zahl $\frac{4\sqrt{2\pi z'}}{9z}$ giebt O. E. Meyer nach Rechnungen von W. Conrau und Honigbauer 1,6027, so dass

$$2_2)\quad \bar{k} = 1{,}6027\,c_v\,\varrho$$

wird. Clausius hatte gefunden

$$2_3)\quad \bar{k} = \frac{5}{4}\,c_v\,\varrho,$$

Maxwell

$$2_4)\quad \bar{k} = \frac{5}{3}\,c_v\,\varrho.$$

Die obige Formel liegt zwischen beiden, jedoch näher der Maxwell'schen.

Man kann diese elegante Ableitung von O. E. Meyer ein wenig verschärfen, indem man auch der Veränderlichkeit von ν mit x Rechnung trägt. Da ν proportional n ist, darf diese Veränderlichkeit eigentlich nicht vernachlässigt werden, wenn derjenigen für n Rechnung getragen wird. Ausserdem ist ν abhängig von $\bar{v}$, also von ε. Als Function von n und ε ist nun dem Obigen zufolge

$$\nu = \frac{n}{\varepsilon} \sqrt{\pi}\, \sigma^2 \left(e^{-\varphi^2} + \frac{2\varphi^2 + 1}{\varphi} \int_0^\varphi e^{-x^2} dx \right).$$

Bezeichnen wir den von n und ε unabhängigen, überhaupt constanten Factor von $\frac{n}{\varepsilon}$ mit ν'', so ist also

$$\nu = \sqrt{\pi} \frac{n}{\varepsilon} \nu'', \quad \nu'' = \sigma^2 \left(e^{-\varphi^2} + \frac{2\varphi^2 + 1}{\varphi} \int_0^\varphi e^{-x^2} dx \right)$$

und es wird daher zunächst gleich die erste Gleichung für ΔT

$$\Delta T = \frac{m}{2} \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty d r\, \nu''\, n^2 \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2$$

$$e^{-\frac{n\sqrt{\pi}}{\varepsilon} \frac{r}{\psi} \nu''}\, e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, \psi^4 \cos\vartheta \sin\vartheta.$$

Indem wir nunmehr wie früher n durch

$$n \pm \frac{dn}{dx} r \cos\vartheta$$

und ε durch

$$\varepsilon \pm \frac{d\varepsilon}{dx} r \cos\vartheta$$

ersetzen, ist für $n^2 \varepsilon^2$ zu nehmen

$$n^2 \varepsilon^2 \pm 2 n \varepsilon \left(n \frac{d\varepsilon}{dx} + \varepsilon \frac{dn}{dx} \right) r \cos\vartheta,$$

ferner für $\frac{n}{\varepsilon}$

$$\frac{n}{\varepsilon} \left(1 \pm \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} r \cos\vartheta \right) \left(1 \mp \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dx} r \cos\vartheta \right)$$

$$= \frac{n}{\varepsilon} \pm \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{dn}{dx} - \frac{n}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dx} \right) r \cos\vartheta,$$

so dass

$$e^{-\frac{n}{\varepsilon} \sqrt{\pi} \frac{r}{\psi} \nu''}$$

hiernach zu ersetzen wäre durch

$$e^{-\frac{\nu r}{\psi}} \left[1 \mp \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{dn}{dx} - \frac{n}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dx} \right) \nu'' \frac{r^2 \cos\vartheta}{\psi} \right].$$

Die letzte Grösse können wir schreiben

$$e^{-\frac{\nu r}{\psi}} \left[1 \mp \nu \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dx} \right) \frac{r^2 \cos\vartheta}{\psi} \right].$$

ν ist zwar sehr gross, dafür ist dann ψ relativ klein, ausserdem haben wir überall Glieder, die r^2 zum Factor haben, fortgelassen, also hätten wir $e^{-\frac{\nu r}{\psi}}$ beizubehalten. Dagegen haben wir an Stelle von $e^{-\varepsilon^2\psi^2}$ wie früher zu setzen

$$e^{-\varepsilon^2\psi^2}\left(1 - 2\,\varepsilon\,\psi^2\,\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\right).$$

Nunmehr wird

$$\Delta\,T = \frac{m}{2}\,n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3\int\limits_0^\infty d\,\psi\int\limits_0^{2\pi} d\,\omega\int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} d\,\vartheta\int\limits_0^\infty d\,r\,\nu\,\psi^4\,e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\,e^{-\varepsilon^2\psi^2}\,F'\cos\vartheta\sin\vartheta,$$

woselbst

$$F' = 1 \pm 2\left[\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} + \left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\,\psi^2\right)\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\right] r\cos\vartheta$$

ist. In ähnlicher Weise geht die Bedingungsgleichung über in

$$0 = \int\limits_0^\infty d\,\psi\int\limits_0^{2\pi} d\,\omega\int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} d\,\vartheta\int\limits_0^\infty d\,r\,\nu\,\psi^2\,e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\,e^{-\varepsilon^2\psi^2}$$
$$\left[\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} + \left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\,\psi^2\right)\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\right] r\sin\vartheta\cos^2\vartheta.$$

Hieraus würde sich ergeben

3) $$\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} = \frac{1{,}21066}{\varepsilon}\frac{d\,\varepsilon}{d\,x},$$

was von der früher angegebenen Gleichung abweicht. Für $\Delta\,T$ hätten wir

$$\Delta\,T = \frac{m}{2}\,n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3\int\limits_0^\infty d\,\psi\int\limits_0^{2\pi} d\,\omega\int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} d\,\vartheta\int\limits_0^\infty d\,r\,\nu\,\psi^4\,e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\,e^{-\varepsilon^2\psi^2}$$
$$\left[1 \pm 2\left(\frac{2{,}21066 - \varepsilon^2\,\psi^2}{\varepsilon}\right)\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\,r\cos\vartheta\right]\cos\vartheta\sin\vartheta.$$

Das ist aber die nämliche Gleichung, wie wir sie früher erhalten hatten. Es ändert sich also durch diese etwas strengere Rechnung zwar die Beziehung zwischen $\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x}$ und $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}$, nicht aber die Formel für den Leitungscoëfficienten. Uebrigens ist es nicht schwer, auch die quadratischen Glieder zu berücksichtigen.

Wir ziehen nun aus den Formeln für $\bar{k}$ einige Schlüsse. Allgemein ist

4) $$\bar{k} = \alpha\,c_v\,\varrho,$$

wo α eine Zahl bedeutet. Nach Fourier haben wir nun als Gleichung für die Wärmebewegung in Gasen

$$\mu c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}.$$

Da wir $\bar{k}$ als von den Coordinaten unabhängig betrachten, wäre hiernach die Gleichung auch, indem $\bar{\lambda} = \frac{\mu c_v}{\bar{k}}$ gesetzt wird

$$\bar{\lambda} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}.$$

Darin nun ist

5) $$\bar{\lambda} = \frac{\mu}{\alpha \varrho}.$$

$\bar{\lambda}$ wäre also proportional der Dichte und umgekehrt proportional dem Reibungscoëfficienten. Ersetzen wir noch ϱ durch seinen Werth

$$\frac{z m \bar{\psi}}{\sqrt{2}\,\pi \sigma^2},$$

so geht $\bar{\lambda}$ über in

5₂) $$\bar{\lambda} = \frac{\pi\sqrt{2}}{\alpha z} \frac{\mu}{m} \frac{\sigma^2}{\bar{\psi}}.$$

$\frac{\mu}{m}$ ist aber als Molekulardichte nach dem Avogadro'schen Gesetze für alle Gase gleich, also hätten wir

5₃) $$\bar{\lambda} = \beta \frac{\sigma^2}{\bar{\psi}},$$

wo β eine für alle Gase gleiche Constante ist.

Die Wärmebewegung der Gase ist hiernach ausser von den räumlichen und zeitlichen Verhältnissen bestimmt durch den Querschnitt einer Wirkungssphäre und die molekulare Geschwindigkeit. Da letztere proportional ist der Quadratwurzel aus der Temperatur und erstere, wie die Erfahrung über Reibung lehrt, bei gewöhnlichen Versuchen nahezu umgekehrt proportional dieser Quadratwurzel ist, so würde $\bar{\lambda}$ nahezu umgekehrt proportional der Temperatur sein, im Uebrigen aber nur noch vom Molekulargewicht und der Wirkungssphäre in irgend einem Zustande abhängen. Namentlich wäre $\bar{\lambda}$ unabhängig von Druck und Dichte des Gases. Nach der hier dargelegten Theorie des Reibungscoëfficienten finden solche einfache Beziehungen nicht statt, ebensowenig nach der Erfahrung.

Eines findet unter allen Umständen statt. Der Coëfficient der Wärmeleitung variirt mit Druck, Dichte und Temperatur genau so wie

das Product aus specifischer Wärme bei constantem Volumen und dem Reibungscoëfficienten. Die specifische Wärme bei constantem Volumen kann bei idealen Gasen höchstens von der Temperatur abhängen. Da ferner der Erfahrung nach und auch nach allen Theorieen der Reibungscoëfficient, extreme Verhältnisse ausgeschlossen, auch nur von der Temperatur abhängt, so muss also der Wärmeleitungscoëfficient von Druck und Dichte unabhängig sein und darf nur von der Temperatur abhängen.

Das hat die Erfahrung bis zu einem gewissen Grade bestätigt. v. Stefan, Kundt und Warburg und Winkelmann haben experimentell dargethan, dass in der That die Wärmeleitung von Druck und Dichte als unabhängig angesehen werden darf. So ist nach Stefan $\bar{k}$ für 750 mm Druck 0,0000555 und für 428 mm Druck fast genau so gross, nämlich 0,0000552, und aus den Angaben Winkelmann's kann man schliessen, dass auch bei Drucken, die bis 1 mm Hg herabgehen, $\bar{k}$ noch fast so gross ist wie bei 750 mm. Indessen ist hier in Folge der Schwierigkeit der Experimente der Nachweis lange nicht so strict, wie bei dem Reibungscoëfficienten. Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so liegen hierfür recht vollständige Beobachtungen von Winkelmann vor. Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass die Wärmeleitung, wie die Theorie verlangt, jedenfalls mit wachsender Temperatur zunimmt. Winkelmann hat die Veränderlichkeit durch eine lineare Function nach der Temperatur ausgeglichen. Setzt man

$$\bar{k} = k_0(1 + \beta t),$$

wo t die Temperatur in Graden der Celsiusscala ist, so findet Winkelmann

	$\beta =$
für Luft	0,00277
„ Wasserstoff.	0,00277
„ Stickoxydul	0,00415
„ Wasserdampf	0,00439
„ Kohlensäure	0,00497
„ Schwefelkohlenstoff . . .	0,00572
„ Ammoniak	0,00513
„ Aethylen	0,00575
„ Alkohol	0,00615
„ Aether	0,00701.

Die Zahlen sind nach wachsender Atomzahl geordnet und nehmen ständig zu, ganz, wie das bei dem Reibungscoëfficienten der Fall ist. Zuerst sind sie kleiner als 0,003 665, der Ausdehnungscoëfficient der Gase, woraus folgt, dass der Leitungscoëfficient sich weniger ändert, als der ersten Potenz der absoluten Temperatur entsprechen würde. Später sind die Zahlen grösser (zum Theil sehr erheblich grösser) als 0,003 665,

der Leitungscoëfficient würde dann stärker variiren, als der ersten Potenz der Temperatur entspricht. Da er dann auch, wie aus einer Vergleichung mit den S. 329 gegebenen Formeln von v. Obermeyer folgt, stärker variiren würde wie der Reibungscoëfficient, muss ein Theil der Veränderlichkeit an der Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit der Temperatur liegen. In der That wächst diese Wärme auch mit wachsender Temperatur an, und zwar um so stärker, je mehratomig das Gas ist. So ist nach Wüllner

	c_v bei 0°:	c_v bei 100°:
bei Luft	0,16902	0,16930
„ Kohlenoxyd	0,17289	0,17395
„ Kohlensäure	0,14886	0,16730
„ Stickoxydul	0,15130	0,17384
„ Aethylen	0,27007	0,35336.

Die letztgenannten Zahlen in Verbindung mit den früher angegebenen für den Reibungscoëfficienten gewähren auch die Möglichkeit, die Formeln für den Leitungscoëfficienten selbst zu prüfen. Wüllner[1]) findet gemäss der von O. E. Meyer nach seiner jetzigen unter 2_1) gegebenen Formel vorgenommenen Umrechnung

	$\bar{k}_0$		$\bar{k}_{100}$	
	beobachtet:	berechnet:	beobachtet:	berechnet:
für Luft	0,0000513	0,0000455	0,0000653	0,0000579
„ Kohlenoxyd. .	499	450	—	571
„ Kohlensäure .	305	330	466	498
„ Stickoxydul. .	350	328	506	506
„ Aethylen. . .	395	399	636	707.

Die Uebereinstimmung ist zum Theil eine ausgezeichnete.

Da $m c_v$ eine für alle idealen Gase fast gleiche Grösse ist, so muss, zufolge der Formel 4)

$$\bar{k} = (\alpha m c_v) \frac{\varrho}{m}$$

sein, woselbst α eine Zahl bedeutet. Der Leitungscoëfficient soll also fast so variiren wie $\frac{\varrho}{m}$. Wäre nun, wie es die übliche Theorie für den Reibungscoëfficienten verlangt, ϱ proportional dem Molekulargewicht, so würde hieraus folgen, dass der Leitungscoëfficient vom Molekulargewicht überhaupt fast unabhängig ist. Das ist nun zweifellos nicht der Fall. Nach den Beobachtungen von Winkelmann haben wir z. B. für zweiatomige Gase[2]):

---

[1]) Wiedem. Ann. 1878, Bd. 4, S. 321.
[2]) Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie, Bd. 1, S. 207.

Gas:	Molekular-gewicht:	Leitungscoëfficient bei 0°:
Wasserstoff	2	0,0003324
Kohlenoxyd	27,8	0,0000512
Stickstoff	27,9	0,0000524
Stickoxyd	29,8	0,0000460
Sauerstoff	31,8	0,0000563.

Man sieht sofort, wie $\bar{k}$ mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Dieses Verhalten widerspricht der üblichen Reibungsformel. Nach der hier abgeleiteten müsste $\bar{k}$ mit m sich so verändern, wie die Function

$$e^{\alpha+\beta m}\, m^{\frac{5(1-k)}{6k}}.$$

Da $k \geqq 1$ ist und α und β beide negativ sind, besagt die Formel, dass $\bar{k}$ mit wachsendem Molekulargewicht ständig abnimmt. Das bestätigen die obigen Zahlen zunächst jedenfalls. Die Formel giebt aber kein Minimum an; ob auch dieses von den Beobachtungen bestätigt wird, scheint zweifelhaft, da für Sauerstoff der Leitungscoëfficient wieder grösser angegeben ist wie für die voraufgehenden Gase. Leider gestattet das vorliegende Material nicht, in eine genauere Prüfung einzugehen, die Zahlen sind gar zu unsicher.

Achtes Capitel.

Die wirklichen Gase.

45. Abweichungen vom idealen Zustande.

Die Eigenschaften der wirklichen Gase, wie die Natur sie uns bietet, kommen denen der idealen Gase in vieler Hinsicht sehr nahe. Manche dieser Gase schliessen sich in ihrem Verhalten den idealen Gasen so sehr an, dass man sie ohne weiteres wie solche ideale Gase behandeln darf, ohne selbst gegen strengere Anforderungen allzu sehr zu verstossen. Bei anderen Gasen wieder treten die Abweichungen gegen die idealen Gase scharf hervor und nöthigen bei genaueren Forschungen, von anderen Gesetzen Gebrauch zu machen. Vieles indessen hängt von dem Zustande, in welchem das Gas sich befindet, ab und von den Aenderungen, die es durchmachen soll. Zu einem allgemeinen Ausspruche in dieser Hinsicht kann man auf Grund der Thatsache gelangen, dass alle Gase unter gewissen Verhältnissen, die wir bald kennen lernen werden, sich verflüssigen lassen. Je weiter ein Gas von dem Zustande entfernt ist, in welchem es in eine Flüssigkeit übergeführt wird, desto mehr entspricht es in seinem Verhaltem dem der idealen Gase, je näher es diesem Zustande ist, desto weniger ist das der Fall. Aber anscheinend müssen wir auch das zweite Extrem noch berücksichtigen, das zu starker Verdünnung. Auch wenn Gase zu stark verdünnt sind, scheinen sie von den idealen Gasen abzuweichen. Kurz, es giebt für jedes Gas eine gewisse Reihe von sich an einander reihenden Zuständen, innerhalb deren es sich dem Verhalten idealer Gase mehr oder weniger anschliesst; zu beiden Seiten dieses Intervalls weicht es von diesem Verhalten ab, und zwar im Allgemeinen um so stärker, je weiter es von diesen Zuständen entfernt ist. Mehr als diese allgemeine Regel lässt sich im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht angeben. Im Grossen und Ganzen ist es aber bemerkenswerth, wie umfassend doch für die meisten Gase das bezeichnete Intervall ist und wie allmälig nur die Abweichungen von den Eigenschaften der idealen

Gase anwachsen. Es hätte sich nicht rechtfertigen lassen, der Behandlung der idealen Gase den breiteren Raum zu gewähren, wie es hier geschehen ist und allgemein geschieht, wenn dieses nicht der Fall wäre. In der That aber darf man alle im Vorstehenden gegebenen Regeln in allen Zuständen, in denen man Gase überhaupt noch als solche bezeichnen kann, ohne Furcht, sich allzu merkbar von den Thatsachen zu entfernen, anwenden. Viele dieser Regeln weiss man nicht einmal für die wirklichen Gase umzugestalten, und eigentlich ist überhaupt die Theorie der wirklichen Gase eine Wissenschaft von heute, die auch noch nicht tief in das Wesen der Sache eindringt.

Zwei Hauptmerkmale waren es, welche wir den idealen Gasen zugeschrieben haben, die Proportionalität des Productes von Druck und Volumen mit der absoluten Temperatur, und die der inneren (potentiellen und actuellen) Energie gleichfalls mit dieser absoluten Temperatur.

Abweichungen der wirklichen Gase von dem ersten dieser beiden Merkmale sind am frühesten bekannt geworden. Diese treten auch am augenfälligsten zu Tage. Man fand sehr bald, dass bei einigen Gasen, wie bei der Kohlensäure, die Regel $pv = R\vartheta$ unter Umständen gänzlich versagte, wenn der Druck, unter dem das Gas sich befand, eine gewisse Grenze überschritt, da beispielsweise ein Gas sich auch ohne Druckvermehrung weiter und weiter comprimiren liess. Die Zustandsgleichung idealer Gase verlor dann ihre Anwendbarkeit, und da die Uebergänge nur allmälig geschehen, so war das erste Bestreben darauf gerichtet, an Stelle des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes eine andere Gleichung als Zustandsgleichung für die wirklichen Gase aufzustellen. Unzählbar fast sind die Versuche, die, theils von theoretischen, theils von praktischen Gesichtspunkten ausgehend, in dieser Hinsicht gemacht worden sind. Die wesentlichsten Fortschritte verdankt man theoretischen Speculationen. Wie unsicher auch die Ergebnisse solcher Speculationen sein mögen, weil die Grundlagen unsicher sind, man gelangt doch von ihnen aus weiter und weiter und kann die Gesetze mehr und mehr vervollkommnen, ohne in uferlose Formeln hineinzugerathen, deren Bedeutung man nicht einmal anzugeben vermag[1]). Gegenwärtig verfügt man bereits über Ergebnisse solcher Speculationen, die den Erfahrungen nach manchen Richtungen hin ganz gut entsprechen und manches haben voraussehen lassen, was der Wahrnehmung bis dahin entgangen war. Rankine, E. Dühring,

[1]) Es führt zu rein gar nichts, wenn man die Ergebnisse der Theorieen ohne weiteres, ich meine ohne Besseres an deren Stelle zu setzen, einfach bei Seite schiebt. Dass diese Ergebnisse noch nicht befriedigen können, wer zweifelt daran? Aber rein empirische Formeln, so hoch ihr praktischer Nutzen ist, haben an sich gar keinen Werth, namentlich nicht, wenn man mit ihnen irgend welche mathematische Operationen (z. B. selbst nur Differentiationen) vornehmen muss.

v. d. Waals, Clausius und Andere haben Formeln angegeben, welche das Verhalten der wirklichen Gase darzustellen gestatten; keine dieser Formeln erschöpft die Thatsachen vollständig; eine Vorstellung von diesem Verhalten zu gewähren, sind aber einige von diesen Formeln gar wohl geeignet. Zu quantitativ genügenden Darlegungen zu gelangen, scheint wegen der grossen Zahl von Naturerscheinungen und wegen des Zusammenhanges zwischen allen Naturerscheinungen kaum möglich. Man muss sich begnügen, die Annäherung an die wahren Verhältnisse weiter und weiter zu treiben; und schliesslich ist ein qualitatives Ergebniss gleichfalls ein Ergebniss, und ein sehr wichtiges, da es uns zu bildlichen Vorstellungen über die Verhältnisse in der Natur verhilft. Gerade qualitativ aber genügen schon mehrere der bekannt gewordenen Zustandsgleichungen. Die hier in Abschnitt 15 dargelegte Theorie sollte eine Verallgemeinerung und Verschärfung der Speculationen der genannten Forscher bieten.

Uebler steht es um Anpassung des zweiten Merkmales für die idealen Gase auf die wirklichen Gase. Für die innere Energie der Gase einen Ausdruck zu gewinnen, ist von v. d. Waals und dem Verfasser zuerst versucht, wenigstens sind andere Versuche nicht bekannt, und doch ist jede Theorie unvollständig, wenn sie nicht auch diese innere Energie umfasst. Um einen Ueberblick über das Verhalten der Gase gleich hier zu gewähren, will ich einige der hierüber gewonnenen Versuchsergebnisse mittheilen.

Ueber die Eigenschaften der Gase bei niederen Drucken gehen die Angaben der Physiker weit aus einander. Nach Mendelejeff und Kiripitscheff soll das Product pv auch bei gleichbleibender Temperatur mit abnehmendem Drucke stetig abnehmen[1]), so dass, wenn es beispielsweise bei 646 mm gleich 1 angesetzt wird, es beträgt

bei	51,6	16,4	14,55 mm Hg
	0,9931	0,9711	0,9655

Amagat dagegen findet, dass wenigstens Luft bei niedrigen Drucken fast genau dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze folgt. Andere Beobachter wieder kommen zu anderen Ergebnissen. Kurz, wir wissen nichts Sicheres, wahrscheinlich entspricht es dem Verhalten idealer Gase nicht.

Sehr viel besser sind wir über dieses Verhalten bei höheren und hohen Drucken unterrichtet. Hierüber hat sich allmälig ein massenhaftes Material angesammelt, von dem man nur bedauern kann, dass es meist einer ernsten Bearbeitung unzugänglich ist, weil die Forscher, und zumal die neueren Beobachter, mit wenigen Ausnahmen, nicht die Originalzahlen veröffentlicht haben, sondern interpolirte und ausgeglichene Werthe, über deren Genauigkeit man im Dunkeln bleibt. Folgende Hauptergebnisse sind demnach zu verzeichnen:

[1]) Wüllner, l. c. I, S. 534.

1. **Das Product pv ist bei keinem Gase bei constanter Temperatur constant und es ändert sich mit wachsendem Drucke auch nicht ständig in gleichem Sinne.** Gehen wir vom gewöhnlichen Atmosphärendrucke aus, so nimmt dieses Product, abgesehen von Wasserstoff (das Verhalten von Argon und Helium und der hoch siedenden Dämpfe kennt man noch nicht) erst stetig ab, um später stetig wieder anzuwachsen. **Die Compressibilität wächst also erst an und nimmt dann ab.** Die Aenderungen sowohl wie die Umkehrstellen sind abhängig von der Natur des Gases und ausserdem von seiner Temperatur. Das erstere, die Abhängigkeit von der Natur des Gases, erkennt man leicht an den folgenden Angaben von Amagat für Kohlenoxyd und Aethylen.

p m Hg	pv Kohlenoxyd	pv Aethylen	p m Hg	pv Kohlenoxyd	pv Aethylen
24,1	27 147	21 473	101,5	27 420	12 210
34,9	27 102	18 352	133,9	28 092	15 116
45,2	27 007	12 263	177,6	29 217	18 962
55,5	27 025	9 772	214,5	30 467	22 115
64,0	27 060	9 370	250,2	31 722	25 065
72,2	27 071	9 703	303,0	—	29 333
84,2	27 158	10 675	304,0	33 919	—

In beiden Reihen sieht man das Product pv erst fallen, dann wieder ansteigen. Aber wie verschieden sind die Zahlenreihen! Dem langsamen Fallen und langsamen Ansteigen bei Kohlenoxyd steht das rapide Stürzen und in die Höhe gehen bei dem Aethylen gegenüber. Der Wendepunkt findet sich bei Kohlenoxyd etwa in der Nähe des Druckes 45 m Hg, bei Aethylen gegen 20 m Hg höher. In der Nähe vom Druck 200 m Hg ist Aethylen, in der von 84 Kohlenoxyd wieder ebenso compressibel wie bei 24 m Hg. Die Punkte gleicher Compressibilität liegen aber nicht symmetrisch zum Wendepunkte. Wasserstoff nimmt bei nicht zu tiefen Temperaturen eine Ausnahmestellung insofern ein, als bei ihm das Product pv stetig wächst, seine Compressibilität nimmt mit wachsendem Drucke fortdauernd zu, ein Umkehrpunkt scheint nicht vorhanden. Dieses merkwürdige Verhalten des Wasserstoffs hat schon Regnault entdeckt. A[illegible] aber wird Wasserstoff von den anderen Gasen überholt, so ist [illegible] für Wasserstoff bei 2800 Atmosphärendruck nur so gross [illegible] für Sauerstoff bei 2100, für Stickstoff bei 1650 Atmo[illegible] [illegible] das Ansteigen dieses Productes erst bei etwa [illegible] [illegible] beginnt.

[illegible] von der Temperatur anbetrifft, so rückt [illegible] zu um so höheren Drucken vor, je

wärmer das Gas ist. Hat die Temperatur jedoch eine bestimmte Höhe überschritten, so geht dieser Wendepunkt nach Amagat wieder zu fallenden Drucken. So liegt er nach Amagat für Kohlensäure

unter der Temperatur 0° 30° 60° 90° 140° 200° 260° C.
bei etwa dem Drucke 34,5 76 143 196 246 255 220 Atm.

Doch scheint ein solcher Wendepunkt nur vorhanden zu sein, wenn das Gas bei ständiger Zunahme des Druckes sich nicht verflüssigt (s. Abschnitt 50), anderenfalls nimmt pv bis zur Verflüssigung ständig ab, um dann erst wieder anzuwachsen. Ich verweise auf die Versuche Battelli's über Schwefelkohlenstoff [1]).

2. Die relativen Spannungscoëfficienten $\left(\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)$ nehmen mit wachsender Dichte bis zu einem Maximum zu und dann ab, mit wachsender Temperatur (Anfangs- oder Endtemperatur) unter gleichen Verhältnissen (bei gleicher Anfangsdichte) ab.

Dieses Gesetz erhellt am besten aus folgender Tabelle, die ich der wichtigen, unten citirten, Abhandlung von Amagat entnehme [2]):

Anfangs-Volumen	Relativer Spannungscoefficient mal 10^5 zwischen							
	0 bis 20°	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	100 bis 137°	137 bis 198°	198 bis 258°
0,02385	645	543	487	444	419	302	316	257
1636	Verflüssigung	698	603	512	472	408	349	258
1300		841	678	583	522	450	378	277
1000		1083	845	686	602	507	432	299
768		Verflüssigung	1057	830	722	594	477	338
578			1390	1224	874	709	566	380
428			1940	1411	1113	868	672	437
316			2847	1876	1407	1047	778	—
250		7030	3081	1906	1409	1069	781	—
200	7255	2841	1819	1394	994	—	—	—
187	8455	2208	1352	—	—	—	—	—

Wo in der obigen Tabelle die Bemerkung Verflüssigung steht, bezieht sich dieses auf die Anfangstemperatur, dort kann von einem Spannungscoëfficienten nicht wohl gesprochen werden. Entscheidend sind also wesentlich alle Coëfficienten über 40°. Auf die Erscheinung der Verflüssigung komme ich später zu sprechen (Abschnitt 50).

Ich gebe noch des Folgenden wegen die Tabelle der zugehörigen Anfangs- und Enddrucke in ausgedehnterer Fassung.

[1]) Physikalische Revue II, S. 153 ff.
[2]) Annales de chimie et de physique, Série VI, Tome 29, p. 96 ff.

Volumen	Temperatur °C. 0	10	20	30	40	50	60
	Druck in Atmosphären						
0,02385	31,0	33,0	35,0	37,0	39,0	40,9	42,8
0,01636	34,4	41,8	45,1	48,3	51,4	54,5	57,6
0,01300	34,4	44,4	51,1	55,5	59,7	63,8	67,8
0,01000	34,4	44,4	56,3	62,8	68,6	74,5	80,2
0,00768	34,4	44,4	56,4	68,3	76,6	84,8	92,8
0,00578	34,4	44,4	56,4	70,7	83,1	94,7	106,2
0,00428	34,4	44,4	56,4	70,7	87,8	104,8	121.9
0,00316	34,4	44,4	56,4	71,5	98,0	125,3	153,8
0,00250	—	—	64,4	109,0	155,0	201,0	250,5
0,00200	122,5	209,0	300,0	384,0	470,5	560,0	651,0
0,00187	307,5	404,0	520,0	627,5	750,5	856,5	953,5

Volumen	Temperatur °C. 70	80	90	100	137	198	258
	Druck in Atmosphären						
0,02385	44,7	46,6	48,5	50,5	57,0	68,0	78,5
0,01636	60,6	63,5	66,5	69,5	80,0	97,0	112,0
0,01300	71,8	75,7	79,6	83,6	97,5	120,0	140,0
0,01000	85,8	91,3	96,7	102,3	121,5	153,5	181,0
0,00768	100,6	108,2	116,0	123,8	151,0	195,0	234,5
0,00578	117,5	128,8	140,2	151,3	191,0	257,0	316,0
0,00428	138,9	156,3	173,5	191,1	252,5	356,0	449,5
0,00316	183,2	211,5	240,5	271,0	376,0	554,5	—
0,00250	298,5	346,0	394,5	443,5	619,0	909,0	—
0,00200	745,0	832,5	918,0	998,0	—	—	—
0,00187	—	—	—	—	—	—	—

Die Maxima der relativen Spannungscoëfficienten rücken mit wachsender Temperatur zu immer höheren Anfangsdrucken, wie man aus der Vergleichung der beiden gegebenen Tabellen findet. Zu bemerken ist, dass als relativer Spannungscoëfficient definirt ist die Druckdifferenz an den beiden Temperaturgrenzen, dividirt durch den Druck an der unteren Temperaturgrenze und durch die Temperaturdifferenz.

Amagat weist noch darauf hin, dass die Druckdifferenzen für gleiche Temperaturdifferenzen, also die absoluten Spannungscoëfficienten $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)$, ständig ansteigen mit wachsender Dichte, und bei gleicher Dichte mit wachsender Temperatur nur wenig variiren. Die obenstehende Tabelle

Druck in Atmosphären	Temperatur °C.												
	0 — 10	10 — 20	20 — 30	30 — 40	40 — 50	50 — 60	60 — 70	70 — 80	80 — 90	90 — 100	100 — 137	137 — 198	198 — 258
	Relativer Ausdehnungscoëfficient $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$												
50	0,00905	—	0,01394*	0,01097*	0,00823	0,00695	0,00600	0,00508	0,00520	0,00464	—	—	—
60	0,00800	0,01259	—	0,01557*	0,01081	0,00853	0,00705	0,00604	0,00560	0,00521	—	—	—
75	0,00654	0,01043	0,02166	(0,18310)	0,02048	0,01258	0,00916	0,00762	0,00643	0,00595	0,00485	0,00369	0,00260
80	0,00644	0,00951	0,01710	0,14270	0,02963	0,01471	0,01083	0,00854	0,00699	0,00648	—	—	—
85	0,00637	0,00872	0,01425	0,09079	0,04965	0,01813	0,01222	0,00921	0,00753	0,00696	—	—	—
90	0,00632	0,00827	0,01265	0,04450	(0,07566)	0,02254	0,01376	0,01006	0,00811	0,00724	—	—	—
95	0,00626	0,00786	0,01162	0,02900	(0,07388)	0,02784	0,01547	0,01116	0,00865	0,00765	—	—	—
100	0,00544	0,00728	0,01159	0,02128	(0,05899)	0,03462	0,01755	0,01229	0,00928	0,00802	0,00601	0,00420	0,00279
110	0,00544	0,00709	0,00923	0,01510	0,03142	(0,04100)	0,02262	0,01428	0,01092	0,00908	—	—	—
125	0,00522	0,00630	0,00772	0,01666	0,01791	(0,02911)	(0,02608)	0,01804	0,01304	0,01037	—	—	—
150	0,00474	0,00550	0,00613	0,00922	0,01114	0,01575	(0,01855)	(0,01835)	(0,01484)	(0,01247)	0,00864	0,00525	0,00313
175	0,00421	0,00493	0,00550	0,00728	0,00842	0,01061	0,01335	0,01370	(0,01374)	0,01228	(0,00945)	0,00565	0,00330
200	0,00416	0,00449	0,00501	0,00625	0,00695	0,00850	0,00977	0,01083	0,01083	0,01134	0,00934	0,00798	0,00343
250	0,00337	0,00408	0,00461	0,00459	0,00511	0,00656	0,00672	0,00697	0,00778	(0,00865)	0,00794	(0,00616)	0,00358
300	0,00322	0,00364	0,00401	0,00418	0,00432	0,00495	0,00542	0,00554	0,00601	0,00627	(0,00662)	0,00570	(0,00364)
400	0,00268	0,00314	0,00311	0,00352	0,00346	0,00382	0,00384	0,00414	0,00419	0,00426	(0,00466)	0,00465	0,00341
500	0,00253	0,00274	0,00266	0,00280	0,00313	0,00323	0,00322	0,00330	0,00329	0,00349	0,00364	0,00386	—
600	0,00224	0,00247	0,00255	0,00261	0,00255	0,00274	0,00287	0,00287	0,00283	0,00293	0,00302	0,00317	—
700	0,00220	0,00219	0,00238	0,00232	0,00235	0,00241	0,00249	0,00258	0,00251	0,00258	0,00261	0,00278	—
800	0,00214	0,00216	0,00215	0,00218	0,00223	0,00219	0,00224	0,00228	0,00226	0,00233	0,00234	0,00243	—
900	0,00197	0,00195	0,00200	0,00204	0,00199	0,00210	0,00206	0,00210	0,00206	0,00213	0,00216	0,00224	—
1000	0,00175	0,00184	0,00180	0,00183	0,00191	0,00184	0,00198	0,00197	0,00198	0,00204	0,00234	—	—

zeigt dies für Kohlensäure unmittelbar. Für Aethylen und andere Gase findet dasselbe statt, also wäre $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ nahezu constant, das heisst p annähernd eine fast lineare Function von ϑ wie bei idealen Gasen. Genau ist das, wie auch die zweite Tabelle (s. S. 364) zeigt, nicht der Fall, namentlich nicht bei höheren Drucken, aber das Gesetz der Abhängigkeit des $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ von ϑ scheint kein einfaches zu sein, da diese Grösse nicht ständig mit ϑ wächst, noch ständig mit ϑ abnimmt.

3. Der relative Ausdehnungscoëfficient [definirt wie der relative Spannungscoëfficient, also durch

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)\Big]$$

wächst wie der Spannungscoëfficient mit zunehmendem Drucke bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab, ebenso verhält er sich in Bezug auf die Temperatur, er nimmt mit wachsender Temperatur erst zu, dann wieder ab. Beide Arten von Maxima rücken mit wachsender Temperatur zu immer höheren Drucken.

Die Abnahme nach Ueberschreitung des Maximums hat Amagat bei Sauerstoff, Stickstoff, Luft und Wasserstoff bis zu 3000 Atmosphären Druck verfolgt.

Im Ganzen ist der Gang des relativen Ausdehnungscoëfficienten ein recht verwickelter. Ich gebe deshalb auch hierfür eine Tabelle (s. v. S.) für Kohlensäure nach Amagat.

46. Zustandsgleichungen der wirklichen Gase nach van der Waals, Clausius und Anderen. Zustandsgleichungen nach dem Virialprincipe.

Die bisher am meisten angewandte Zustandsgleichung nach van der Waals [1]) kann in ähnlicher Weise abgeleitet werden wie die hier gegebenen. Man erhält sie aus den letzteren, indem man in der Gleichung unter IIIa), Seite 72 die Flächenglieder fortlässt und von der Grösse A nur das erste Glied beibehält. So wird

$$1_1) \qquad R_1\vartheta = \frac{3}{2}(pv + Kv) - \frac{b'\vartheta\overline{\Theta}}{v}.$$

Van der Waals sieht das Volumen $\overline{\Theta}$ der Wirkungssphären der Molekeln als unveränderlich an, setzt man

$$\frac{b'\overline{\Theta}}{R_1} = b.$$

---

[1]) Over de continuiteit van den gas en vloeistoftoestand Leiden 1873.

so wäre hiernach

$$1_2)\qquad R_1 \vartheta \left(1 + \frac{b}{v}\right) = \frac{3}{2} (p + K)\, v.$$

In dieser Form entspricht die Formel von van der Waals noch dem Virialprincip. Nun aber dividirt man beiderseits mit

$$1 + \frac{b}{v}$$

und schreibt

$$\frac{1}{1 + \frac{b}{v}},$$

indem man $\frac{b}{v}$ als kleine Grösse ansieht, in der Form

$$1 - \frac{b}{v}.$$

Dadurch wird der Charakter der Gleichung, wie wir noch sehen werden, total verändert. Van der Waals erhält aber

$$1_3)\qquad R_1 \vartheta = \frac{3}{2} (p + K)(v - b).$$

Die Grösse K ist proportional dem Quadrate der Dichte ϱ und da

$$\varrho = \frac{1}{v}$$

ist, so wird in anderer Schreibweise

$$1_4)\qquad R \vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b).$$

Das ist die mit Recht so berühmt gewordene eigentliche Gleichung von van der Waals. Ihre Aufstellung gehört zu den wichtigsten Fortschritten, welche in der Theorie der Gase und, wie wir noch sehen werden, auch in der der Flüssigkeiten, gemacht sind.

Da bald erkannt wurde, dass die Gleichung von van der Waals quantitativ den Ergebnissen der Erfahrung nicht in jeder Hinsicht entspricht, so hat Clausius[1]) sie verallgemeinert und ihr die Form verliehen

$$2)\qquad p = \frac{R \vartheta}{v - b}\left(1 - \frac{a'(v - b)}{\vartheta^2 (v + \beta)^2}\right).$$

Die Gleichung von van der Waals ergiebt sich daraus, wenn man $\beta = 0$ und

$$a' = \frac{a \vartheta}{R}$$

[1]) Wied. Ann., Bd. 9, S. 348.

setzt. Diese Formel von Clausius lässt sich zwar aus dem Virialprincipe nicht ableiten, kann aber ebenfalls durch Näherungsrechnungen daraus erhalten werden. Sie passt sich den Erfahrungen besser an und hat umfassende Anwendung gefunden.

Sie enthält ausser der Gleichung von van der Waals noch zwei andere Formen, welche für die Zustandsgleichung der Gase angegeben sind. Setzt man nämlich $b = \beta = 0$, so wird

$$3) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v}\left(1 - \frac{a'}{v\vartheta^2}\right)$$

eine Gleichung, welche von Rankine[1]) herstammt. Die von Thomson und Joule[2]) angegebene Zustandsgleichung resultirt hieraus, indem a' der specifischen Wärme bei constantem Druck proportional gemacht wird, also für $a = \alpha c_p$. Es wird

$$4) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v}\left(1 - c_p\frac{\alpha}{v\vartheta^2}\right).$$

Indessen habe ich in meiner Dissertation nachgewiesen, dass diese Einführung der specifischen Wärme in die Rankine'sche Zustandsgleichung keine Verbesserung bedeutet, sondern eher eine Verschlechterung. Das hier auszuführen, liegt keine Veranlassung vor, da weder die Rankine'sche, noch die Thomson-Joule'sche Zustandsgleichung noch in Frage kommt.

Später hat Clausius seine Zustandsgleichung noch weiter geändert[3]) und sie auf die Form

$$5) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{(a'\vartheta^{-n} - b')(v-b)}{(v+\beta)^2}\right)$$

gebracht.

Dann ist noch eine aus der Clausius'schen hervorgegangene Gleichung von Sarrau[4]) zu verzeichnen:

$$6) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{a''\vartheta(v-b)e^{-\vartheta}}{(v+\beta)^2}\right).$$

Neuerdings verwendet A. Battelli die Clausius'sche Gleichung in der Form[5]):

$$7) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{(a'\vartheta^{-m} - a''\vartheta^{-n})(v-b)}{R\vartheta(v+\beta)^2}\right).$$

Vergleicht man diese verschiedenen Formeln mit einander, so enthält ausser der allgemeinen Gasconstante R, die Rankine-Thomson-Joule'sche Gleichung eine, die van der Waals'sche zwei, die erste

---

[1]) Phil. Trans. 1854, S. 337.
[2]) Ebend. 1863, S. 589.
[3]) Wied. Ann., Bd. 14, S. 279 und 692.
[4]) Comptes Rendus, Vol. CI, p. 1145.
[5]) Physikalische Revue 1892, I. S. 303.

Clausius'sche drei, die zweite Clausius'sche und die Sarrau'sche vier, die Clausius-Battelli'sche sechs Constanten.

Die Grundlage aller ist wohl die van der Waals'sche; dass man aber die Zahl der Constanten in so hohem Maasse ständig zu vermehren gezwungen worden ist, beweist, wie unbefriedigend eigentlich noch der Zustand auf diesem Gebiete unserer Forschungen ist.

Nach der hier dargelegten Theorie wird man zu anscheinend noch complicirteren Gleichungen geführt, denn die Zahl der Constanten kann im allgemeinsten Falle bis zu zehn und noch mehr steigen. Indessen ist es nicht möglich, auf Grund des Virialprincips zu anderen einfacheren Gleichungen zu gelangen, wenn man nicht etwa, wie vorhin bei Ableitung der Gleichung von van der Waals, Vernachlässigungen einführt. Ein hoher Vorzug aber ist, dass alle diese Gleichungen rationell sind; für jedes der Glieder lässt sich die physikalische Bedeutung angeben; alle mathematischen Operationen sind zulässig, wenn man überhaupt das Virialprincip gelten lassen will. Sachlich aber habe ich zu diesen Gleichungen Folgendes zu bemerken. Wir discutiren die Gleichungen in derjenigen Form, in welcher ein besonderes Virial der Stosskräfte berücksichtigt wird, und bezeichnen dieses Virial der Stosskräfte mit F.

Alsdann war bei Annahme continuirlicher Vertheilung der Substanz

$$8)\qquad R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) - F,$$

bei Annahme von Molekeln und Atomen

$$9)\qquad R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + K\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h_1'[S_b]\right) - F.$$

Die Bedeutung der einzelnen Grössen ist auf Seite 69 zusammengestellt und wird von Fall zu Fall noch wiederholt.

1. Das Glied $\frac{3}{2}pv$ ist das äussere Druckvirial. In allen Gleichungen ist dieses so berechnet, als ob der Körper aus continuirlicher Substanz bestände. Dieses ist nach dem Vorgange von Clausius geschehen und rechtfertigt sich dadurch, dass wir p nur in dieser Weise zu beobachten in der Lage sind. Wir haben gar kein Mittel, die Wirkung auf einzelne Molekeln zu messen; was wir als „Druck" bestimmen, ist die Durchschnittswirkung auf die Molekeln, diese durch die ganze Masse continuirlich vertheilt gedacht. Ueberhaupt ist es auffallend, wie schwierig die Conception einer Druckwirkung auf einzelne sich bewegende Theile ist, da doch die Druckwirkung auf continuirliche Massen so leicht vorstellbar erscheint. Die früher Seite 129 ff. gegebenen Entwickelungen von Clausius nach dem Vorgange von Bernoulli,

Joule und Kelvin führen alles auf [illegible] Kräfte zurück. Uebrigens ist der äussere Druck in allen bisher entwickelten Zustandsgleichungen in gleicher Weise berücksichtigt.

2. Sodann folgt in der ersten Gleichung die Grösse Kv. Diese Grösse ist in die Zustandsgleichungen zuerst von van der Waals eingeführt worden. Aber weder die Ableitung noch die Definition stimmt mit der hier gegebenen überein. Was zunächst die Ableitung anbetrifft, so resultirt hier die Grösse Kv aus der Wirkung der ganzen Masse auf sich selbst. van der Waals hat geglaubt, diese Wirkung, so weit es das Innere des Körpers anbetrifft, fortlassen zu dürfen. Der Grund dafür scheint mir aber nicht stichhaltig zu sein. Er meint die Wirkungen der Theilchen auf einander höben sich gegenseitig auf. Allein erstens handelt es sich auch um die Wirkung jedes Theilchens auf sich selbst. Zweitens hat man im mittleren Virial nicht das Product der Mittel der Coordinaten und Kräfte, sondern das Mittel des Productes dieser Grössen zu bilden; wenn sich also auch in jenem Producte der Mittel die Kräfte im Mittel aufheben mögen, so brauchen sie es im Mittel des Productes nicht zu thun, und thun dieses auch thatsächlich nicht. Die von van der Waals aus den Wirkungen an der Oberfläche, woselbst die Kräfte sich gegenseitig nicht aufheben, gegebene Ableitung der Grösse Kv ist also nicht recht befriedigend.

3. Geht man von der Annahme einer molekularen Constitution der Körper aus, so findet man, wie aus der zweiten Gleichung zu ersehen, ein der Grösse Kv entsprechendes Glied $k\Theta$. Diese beiden Grössen aber unterscheiden sich grundsätzlich von einander, jene ist proportional dem Volumen des ganzen Körpers, diese dagegen dem Volumen der Molekeln allein. Nun mögen sie zwar in der Grössenordnung einander entsprechen, in ihrem Verhalten werden sie aber wohl verschieden von einander sein, da v wahrscheinlich mit Aenderung der Verhältnisse stärker variiren wird, als Θ. Von $k\Theta$ wäre zu erwarten, dass es sich bei constanter Temperatur fast constant verhalten wird, von Kv dagegen nicht. Nur wenn der Körper stark comprimirt ist, wird man Kv und $k\Theta$ als einander gleichwerthig ansehen können. Gleichungen, welche auf Grund der zweiten Formel abgeleitet sind, werden also von der van der Waals'schen Zustandsgleichung wohl verschieden sein und mit ihr höchstens für starke Verdichtung und starke Verdünnung übereinstimmen. Die van der Waals'sche Gleichung beruht auf einem Compromiss zwischen den Annahmen continuirlicher und molekularer Constitution der Körper.

4. Gänzlich neu ist, dass in allen hier angegebenen Zustandsgleichungen auch Glieder enthalten sind, welche Flächenstücken proportional sind. Derartige Glieder habe ich in den anderweitig gegebenen Zustandsgleichungen stets vermisst, und die Ueberzeugung, dass solche Glieder vorhanden sein müssen, hat mich auch veranlasst, die complicirten und mühseligen hier (Abschnitt 15) nochmals wieder-

gegebenen Rechnungen zu unternehmen. Sind sie in den Ausdrücken für die potentielle Energie da — und dort hat ihr Vorhandensein Gauss bewiesen —, dann können sie in den Ausdrücken für das Virial nicht fehlen. Man kann sich nicht von vorn herein darauf berufen, dass die Coëfficienten H, h gegen die K, k sehr klein sind, die Flächenglieder also zu vernachlässigen sein dürften. Denn erstens giebt es Zustandsänderungen — es gehören dazu alle mit den Capillaritätserscheinungen verbundenen —, bei denen nur diese Flächenglieder in Betracht kommen. Zweitens hat man gar keinen bestimmten Anhalt dafür, dass nicht die Flächenglieder durch die Grösse der Flächen das ersetzen können, was ihnen durch die Kleinheit der Coëfficienten abgeht. Namentlich gilt dieses von den Gliedern

$$-\frac{1}{2}h\Sigma+\frac{1}{2}h_1 S_b,$$

in welchen ja Σ die Oberfläche aller Molekeln, und S_b die aller Bewegungsgebiete der Molekeln bedeutet. Diese Glieder dürfen überhaupt in keinem Falle ausser Acht gelassen werden, denn wenn wir auch unter Ziffer 3 das Glied $k\Theta$ unmittelbar mit dem Kv verglichen haben, so ist es doch allein diesem Gliede nicht äquivalent, sondern erst in Verbindung mit den Gliedern

$$-\frac{1}{2}h\Sigma+\frac{1}{2}h_1 S_b.$$

Die drei Grössen zusammen

$$K\Theta-\frac{1}{2}h\Sigma+\frac{1}{2}h_1 S_b$$

entsprechen erst der Grösse Kv und geben mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt wie dieses das Virial des Körpers auf sich selbst.

Die anderen Flächenglieder beziehen sich auf die Verhältnisse an der Oberfläche des Körpers. Sie sind in den meisten Fällen freilich von minderer Bedeutung, so dass es im Allgemeinen noch nicht viel schadet, dass man sich einstweilen damit begnügen muss, ihr Vorhandensein festgestellt zu haben.

Gase sind immer rings von einschliessenden Flächen umgeben. Wenn innerhalb eines abgeschlossenen Gefässes nur ein Gas enthalten ist, haben wir

$$S=S'$$

und in 8) ziehen sich die Flächenglieder zusammen zu

$$-\frac{1}{2}(H-H')S',$$

so dass nur die Differenz der Molekularwirkung des Gases und der Hülle in Frage kommt. Befindet sich ein Gas in einem Gefässe zusammen mit einer anderen Substanz, so gilt die obige Zusammen-

der Hülle. hinzu tritt noch

Theil der Substanz

Vorgangen, den wir bald kennen

... H und H_1 einander gleich werden.

... dass es bekannt genug ist,

... Gefässen, in denen Gase eingeschlossen

... ausüben. Diese Wirkung ist sogar

... sich darin, dass die Gase sich an

den inneren Gefässwandungen verdichten. Dadurch verliert ein Theil der Gase die freie Beweglichkeit und trägt weniger zum allgemeinen Drucke bei, als es sonst der Fall sein würde. Temperaturerhöhung wirkt der Erfahrung nach dieser Anziehung entgegen, und so lösen sich die verdichteten Theile von den Wandungen und nehmen nun an dem allgemeinen Drucke Theil, so dass dieser grösser erscheint, als es sonst der Fall war. Nach **Chappuis** ist beispielsweise von schwefliger Säure bei 0° so viel auf einer Glasoberfläche verdichtet, dass bei einer Temperaturerhöhung bis 180° C. sich von jedem Quadratcentimeter 0,000059 ccm dieses Gases loslösen. Auf diese Fehlerquelle bei der Bestimmung des Spannungscoëfficienten der Gase ist man schon lange aufmerksam gewesen, leider fehlen noch exacte Versuche.

Den Gliedern

$$\frac{1}{2} HS \text{ und } -\frac{1}{2} H'S'$$

entsprechen in der Formel 9) erst die folgenden

$$-\frac{1}{2} h_1 (S_1) - \frac{1}{2} h_1' [S_1].$$

... denen die Flächenstücke auch in ... Versuchen Veränderungen erfahren.

... sich noch aus der Thatsache ... enthält, nämlich die ... Änderungen der Flächen wird ... Gleichungen ... Energiegleichung, die hie ... ein.

... in der Gleichun ... auf die Molekeln. Wi ... sind, ... etwa mi ... die Atomcomplexe ... wodurc ... Wenn man je

doch die Molekeln für sich als besondere Körper betrachtet und selbst so behandelt, wie den ganzen Körper, lassen sich alle auf sie sich beziehenden Glieder in solche Glieder auflösen, welche für Atome gelten. Die Zustandsgleichung enthält dann Producte, deren Factoren einerseits aus Grössen bestehen, welche den k und h entsprechen, und andererseits aus Grössen, die als Volumen und Oberfläche der Atome zu bezeichnen sind. Da wir nun die letzteren als unveränderlich ansehen, so müssen alle Aenderungen lediglich in solchen der Factoren k, h bestehen und wir gelangen zu dem bemerkenswerthen Schlusse: Je weiter wir die Substanz zerlegt denken, desto mehr werden solche Grössen constant, die wir sonst als die eigentlichen Variabeln betrachten, und dagegen solche variabel, die wir sonst als Constanten beanspruchen. Das Verhältniss kehrt sich fast um.

6. Wir kommen nunmehr zu den Factoren in unseren Gleichungen und schliessen daran sofort die Darstellung der einzelnen Glieder überhaupt an. K und H sind die aus der Capillaritätstheorie bekannten Laplace'schen Grössen, beide sind proportional dem Quadrate der Dichte, also umgekehrt proportional dem Quadrate des specifischen Volumens; setzen wir

$$10) \qquad K = \frac{(K)}{v^2}, \qquad H = \frac{(H)}{v^2},$$

so sind also (K) und (H) jedenfalls von v unabhängig. Aber constant, überhaupt unveränderlich, sind diese Grössen nicht. Von (H) weiss man es bei Flüssigkeiten mit Sicherheit, dass es mit wachsender Temperatur abnimmt. Man kann z. B. für Wasser mit sehr grosser Genauigkeit

$$11) \qquad (H) = (H_0)(1 - \alpha\vartheta)$$

setzen, und da K von derselben Function abhängig ist wie H, so darf man das Nämliche auch von dieser Grösse behaupten. van der Waals freilich sieht (K) als Constante an, das dürfte aber nicht zulässig sein. Leider fällt K bei allen bisherigen Untersuchungen über Capillarität aus den Gleichungen heraus, so dass man auf sein Verhalten aus diesen so leicht studirbaren Erscheinungen nichts entnehmen kann. Die Entdeckung, dass eine Grösse, welche in einer von den rein thermischen Vorgängen anscheinend so ganz abseits liegenden Erscheinungsclasse vertreten ist, in der Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten eine bedeutende Rolle spielt, ist eine der schönsten Errungenschaften von van der Waals.

Die Grösse H' ist proportional der Dichte des Gases und derjenigen des angrenzenden Körpers. So lange letztere als constant angesehen werden darf, und dieses wird stets zulässig sein, wenn der angrenzende Körper nur die Wandung eines starren Gefässes ist, hat man hiernach

$$12)\qquad H' = \frac{(H')}{v}.$$

Auch (H') kann von der Temperatur abhängen. Grenzt das eine Flüssigkeit, so können Zustände eintreten, in denen di der Flüssigkeit sich ebenso ändert, wie die des Gases, hätten wir

$$13)\qquad H' = \frac{(H')}{v^2}.$$

Indessen fallen gerade dann diese H und H', wie früher bemerkt,

In der van der Waals'schen Gleichung unter 1_4) bedeut nämliche Grösse wie hier (K). Nach Erfahrungen[1]) über die gleichen Function abhängende Grösse (H) hätten wir hiernac ersetzen durch eine lineare Function von ϑ. Dann geht die v Waals'sche Gleichung über in

$$1_5)\qquad R\vartheta = \left(p + \frac{c_1 + c_2\vartheta}{v^2}\right)(v - b),$$

eine Formel, von der man glauben darf, dass sie der Erfahrung entsprechen muss, als die ursprüngliche von van der Waals abgesehen davon, dass sie eine Constante mehr enthält als dies den Erfahrungen besser angepasst werden kann.

Indessen scheint es Flüssigkeiten zu geben, für welche $(H$ als Function der Dichte dargestellt werden kann, z. B. ist bei G

$$(H) = (H)_0\,\varrho^{1{,}1889},$$

wobei freilich die Darstellung als Function der Temperatur gle zulässig ist[2]).

Die k und h entsprechen den Grössen K und H.

Nachdem, wie wir vorhin bemerkt haben, je weiter die Zerth der Körper getrieben wird, wir um so mehr zu constanten Vol gelangen, kann die Variabilität der Glieder, die mit den k und h multiplicirt sind, nur noch in der Variabilität dieser k und h g werden. und da ist es in der That von Bedeutung, dass für ein sprechende Grösse wie H wenigstens eine besondere Variabiliti der Temperatur nachgewiesen ist. Im Uebrigen ist k propo dem Quadrate der Molekulardichte δ. Da Θ das Volumen aller Mo bedeutet, so ist $\delta\,\Theta$ die Masse aller Molekeln, das heisst die Mas Gases. diese sollte 1 sein. Wie daher $K\tau$ proportional ist der des Gases. ist $k\,\Theta$ proportional der Dichte einer Molekel, so lang letztere als constant ansehen. könnte also die Veränderlichkeit k liegen. Dieses führt auf die Idee. ob nicht am Ende nicht et sondern eigentlich $K\tau$ nur eine Function der Temperatur ist. das aber der Fall — ich stelle alles zusammen. was auf einem s

[1]) Weinstein. Capillaritäts-Untersuchungen. Berlin 1889. J. Spr S. 27 ff. — [2]) Ibid.. S. 31.

gewissen Gebiete im Bereiche der Möglichkeit liegt —, dann lautete die van der Waals'sche Gleichung

$$1_6)\qquad R\vartheta = \left(p + \frac{d_1 + d_2\vartheta}{v}\right)(v - b).$$

Die Grösse h ist derselben Art wie die k, doch ist $h\Sigma$ umgekehrt proportional dem Quadrate der Molekulardichte, so dass wir haben würden

$$14)\qquad h\Sigma = (h')\delta^2\Sigma = \frac{(h)}{\Theta^2}\Sigma = \frac{(h)\Theta^{\frac{2}{3}}}{\Theta^2}.$$

Fassen wir die beiden Glieder $k\Theta$ und $-\frac{1}{2}h\Sigma$ zusammen, so wird hiernach

$$15_1)\qquad k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma = \frac{(k)\Theta - \frac{1}{2}(h)\Theta^{\frac{2}{3}}}{\Theta^2}$$

und indem wir noch (k) und (h) etwa als lineare Functionen der Temperatur darstellen

$$15_2)\qquad k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma = \frac{(D_1'' + D_2''\vartheta) - (D_3'' + D_4''\vartheta)\Theta^{-\frac{1}{3}}}{\Theta}.$$

Wie sich das Volumen der Molekeln mit Temperatur und Dichte ändert, ist leider so ganz unbekannt, dass man kaum eine begründete Vermuthung hierüber wagen kann. Man wird daher am besten thun, zunächst die möglich einfachste Annahme zu machen und diese dürfte darin bestehen, dass Θ sich ebenso ändert wie v. Eine Stütze findet diese Annahme durch die Ueberlegung, dass, wenn man die Körper als continuirliche Substanzen behandelt, man auch zu der Erfahrung anpassbaren Gleichungen gelangt. Demnach betrachten wir es als eine plausible Hypothese, dass

$$15_3)\qquad k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma = \frac{D_1 + D_2\vartheta - (D_3 + D_4\vartheta)v^{-\frac{1}{3}}}{v}$$

gesetzt werden darf.

Eine zweite Hypothese werden wir unter Ziffer 8) kennen lernen.

In der Grösse $\frac{1}{2}h_1 S_b$ ist nach den Angaben auf S. 373 h_1 wie K proportional der Dichte des Körpers im Ganzen, also

$$16)\qquad h_1 = \frac{(h_1)}{v^2}.$$

Ferner bedeutet S_b die Oberfläche aller Bewegungsgebiete der Molekeln im Körper. Da diese Bewegungsgebiete das Volumen des Körpers zusammensetzen, kann man in hinreichender Annäherung S_b proportional $v^{\frac{2}{3}}$ annehmen. Alsdann wäre

$$[illegible] - D_6'\vartheta)\, v^{-\frac{4}{3}}.$$

[illegible] Weise lässt sich S_1 wie folgt berechnen. Nennen wir [illegible] mittlere Weglänge einer Molekel im Durchschnitt der [illegible] Weglängen aller Molekeln, so wäre also die Oberfläche eines [illegible] Nun ist es zwar nicht bekannt, wie [illegible] Weglänge bei den wirklichen Gasen verhält, da [illegible] Näherungsrechnungen handelt, darf man von den [illegible] machen, welche für die idealen Gase ab[illegible] hervorgehoben, ein wie weites Geltungs[illegible] diese Formeln haben. Auf Grund der im Abschnitt 41 [illegible] von denjenigen Formeln Gebrauch [illegible] welche für die mittlere Weglänge in diesem Buche [illegible] sich in der Theorie der Reibung sehr gut [illegible] (S. 205, Gleichung 12_1)]

$$S = F\vartheta^{\frac{3-5k}{3k}}\, v^{\frac{9k-5}{3k}}$$

$$[illegible] - D_7\vartheta)\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{9k-5}{3k}}.$$

[illegible] sind neue Constanten, k ist das Verhältniss der beiden speci[illegible] Wärmen.

[illegible] welche den besonderen Verhältnissen an der Ober[illegible] Rechnung tragen, können wir nicht berücksichtigen und brauchen [illegible] die hier zu behandelnden Vorgänge nicht zu thun.

Dagegen sind die Stossviriale in Rechnung zu ziehen, sei es, dass die Molekeln oder Atome wirklich auf einander prallen, sei es, dass sie sich nur so nahe kommen, dass dabei besondere in die allgemeine und ständige Wirkung nicht einbezogene Kräfte zum Vorschein kommen. Wir haben dann zu den Gliedern rechts der Gleichung 8) die Stossviriale A, B oder C zu addiren, deren Bedeutung auf S. 72 dargelegt ist, je nachdem es sich um Zusammenstösse von Molekeln oder von Molekeln und von Atomen oder nur von Atomen handelt. Das Nämliche gilt für die Gleichung 9).

Welchen von den drei Grössen A, B, C man Rechnung zu tragen hat, weiss man nicht. Van der Waals hat nur die Grösse A für die Molekularstösse und auch diese ohne die Deformationen der Molekeln zu beachten, in Rücksicht gezogen, wie schon hervorgehoben. Dass diese Grösse dem Virial der Stosskräfte entspricht, hat übrigens erst Lorentz wohl auf Grund einer Bemerkung von Maxwell erkannt. Ich habe di[illegible] Stossviriale früher als problematisch bezeichnet, es scheint a[illegible] dass man sie als real betrachten muss. Wir haben nu[illegible]

$$A = -\frac{b'\overline{\Theta}}{v}\,\vartheta\left(1 + c'\vartheta^{\frac{2}{5}}\right),$$

$$C = -\frac{b''\overline{\Theta}'}{\Theta}\,\vartheta\left(1 + c''\vartheta^{\frac{2}{5}}\right),$$

$$B = A + C.$$

Also A ist, wie in der van der Waals'schen Gleichung, umgekehrt proportional dem specifischen Volumen und proportional dem Volumen der molekularen Wirkungssphären, C hängt vom specifischen Volumen nicht ab. Sieht man Atomvolumen und Volumen der Wirkungssphären als constant an, so ist C lediglich Function der Temperatur, da auch c'' constant sein muss. Inwiefern c', welches von der Elasticität der Molekeln abhängt, constant ist, lässt sich nicht sagen.

In ganz derselben Weise, wie es mit der Grösse S_b geschehen ist, können wir in der Hauptgrösse A das $\overline{\Theta}$ durch Temperatur und Volumen ausdrücken. Nämlich es bedeutet dieses $\overline{\Theta}$ ein Achtel von dem Volumen aller Wirkungssphären der Molekeln. Bezeichnet also σ den Radius einer der Wirkungssphären, so haben wir für das Volumen dieser Wirkungssphären

$$\frac{4}{3}N\pi\sigma^3.$$

Gehen wir aber, da die Stossviriale Correctionsglieder darstellen, von den Verhältnissen bei idealen Gasen, deren Eigenschaften ja bis zu einem sehr hohen Grade allen wirklichen Gasen zukommen, aus, so ist zufolge der Theorie der Reibung (Abschnitt 41), wenn ϱ den Reibungscoëfficienten darstellt [Gleichung 10), S. 319]

$$\sigma = (\overline{\psi})^{\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{z\,m}{\sqrt{2}\,\pi\,\varrho}},\quad \sigma^3 = (\overline{\psi})^{\frac{3}{2}}\left(\frac{z\,m}{\sqrt{2}\,\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\varrho^{\frac{3}{2}}},$$

woselbst z eine Zahl (0,30967 nach O. E. Meyer) bedeutet und m das Molekulargewicht ist. Da wir $(\overline{\psi})^{\frac{3}{2}}$ proportional $\vartheta^{\frac{3}{4}}$ setzen, so ist also $\overline{\Theta}$ streng genommen proportional $\frac{\vartheta^{\frac{3}{4}}}{\varrho^{\frac{3}{2}}}$. Nach der gewöhnlichen kinetischen Theorie der Reibung wäre $\frac{\vartheta^{\frac{3}{4}}}{\varrho^{\frac{3}{2}}}$ constant. Nach Maxwell's Theorie wäre diese Grösse proportional $\frac{1}{\vartheta^{\frac{3}{4}}}$. Nach der hier dargelegten Theorie der Reibung, welche, wie früher bewiesen, bis zu einem hohen Grade von der Erfahrung bestätigt ist, haben wir (S. 322)

$$\varrho = z\,(m)^{\frac{k+5}{6k}}\,e^{\alpha+\beta m}\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,\mathfrak{v}^{\frac{3k-5}{6k}}$$

oder ohne Bezugnahme auf die Natur der Gase

$$\varrho = \varepsilon(A)\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{\frac{3k-5}{6k}},$$

somit nach der gewöhnlichen Theorie $b'\overline{\Theta}$ constant, nach Maxwell's Theorie

$$b'\overline{\Theta} = b''\left(\frac{1}{\vartheta}\right)^{\frac{3}{4}},$$

nach der hier dargelegten

$$19)\qquad b'\overline{\Theta} = b''\frac{\vartheta^{\frac{3}{4}}}{\left(\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{\frac{3k-5}{6k}}\right)^{\frac{3}{2}}} = b''\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}$$

und

$$20)\qquad A = -D_7\,\frac{\vartheta}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} = -D_7\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}.$$

8. Nunmehr können wir auch die zweite Hypothese für die Abhängigkeit der Grösse Θ von Temperatur und Volumen angeben. Da nämlich in dem Falle, dass die Molekeln thatsächlich selbst zusammenstossen, die Wirkungssphäre nichts anderes ist als eine Kugel vom doppelten Radius der Molekeln selbst, so ist man versucht, die für $\overline{\Theta}$ abgeleitete Beziehung auf die Volumina der Molekeln auszudehnen, also auf Θ. Alsdann hätte man

$$15_4)\quad k\,\Theta = \frac{(k)}{\Theta} = -\frac{k'}{\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}},\qquad h\,\Sigma = \frac{(h)}{\Theta^2}\,\Sigma = -\frac{h'}{\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{2k}}},$$

woselbst k' und h' noch (lineare) Functionen der Temperatur sein könnten.

Auch diese Darstellung gestattet die beiden Glieder

$$-\frac{1}{2}\,h\,\Sigma + \frac{1}{2}\,h_1\,S_b$$

zu einem Gliede zusammenzuziehen.

9. Fassen wir jetzt alles zusammen, so können wir für die Zustandsgleichung die folgenden beiden Formen aufstellen:

$$\text{I)}\quad R\vartheta = pv + \frac{F_1 + F_2\,v^{-\frac{1}{3}}}{v} - \frac{2}{3}\,D_7\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}$$

oder

$$\text{II)}\quad R\vartheta = pv + G_1\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{4k}} + G_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{2k}} - \frac{2}{3}\,D_7\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}.$$

Die F_1, F_2, G_1, G_2 sind Functionen von ϑ, etwa wie bisher angenommen lineare. Das Glied

$$\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v} \quad \text{bezw.} \quad G_2 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{3k}}$$

fasst Grössen zusammen, die entgegengesetzten Zeichens sind

$$\left(\text{nämlich} - \frac{1}{2} h \Sigma + \frac{1}{2} h_1 S_b\right)$$

und sich in den meisten Fällen aufheben, so dass sie zusammen nur kleine Beträge ergeben werden. Eine Entscheidung, welche von den beiden Gleichungen die zweckmässigere ist, wird später herbeigeführt werden.

Vor allem fällt auf, dass in beiden Gleichungen eine Grösse vertreten ist, welche als Exponenten eine von dem Verhältniss der specifischen Wärmen bestimmte Zahl enthält. Diese Zahl nun hängt, wie wir wissen, zunächst von der Natur der betreffenden Substanz ab, sodann aber auch, wie die Erfahrung gelehrt hat, von dem Zustande dieser Substanz. So lange man das Gas noch als dem idealen Zustande nahe behandeln darf, wird man nur die Natur desselben zu berücksichtigen haben. Also würden z. B. für alle einatomigen Gase die Exponenten $3k - 5$ verschwinden. Ferner wären die mit dem negativen Zeichen behafteten Exponenten für alle Gase positiv, die mit dem positiven für alle Gase negativ. Im Allgemeinen aber kann k anscheinend je nach der Dichte und Temperatur des Gases alle möglichen Werthe annehmen. Hierauf werde ich erst später eingehen können, an dieser Stelle muss der Hinweis selbst genügen. Worauf aber Gewicht gelegt werden sollte, ist, dass dieses alles Consequenzen der kinetischen Theorie und gewisser Erfahrungsthatsachen, keineswegs willkürliche Erweiterungen sind. Wenn in Folge dessen die Gleichungen immer ungefüger werden, so ist das eben in der Natur der Sache begründet. Immer aber sind die Formeln noch nicht so verwickelt, dass man mit ihnen nicht operiren könnte. Nur Mangel an Erfahrungsthatsachen hindert ihre genauere Anwendung.

10. Nun noch einige Worte über den Geltungsbereich der hier abgeleiteten Zustandsgleichungen und implicite also auch aller anderen auf das Virialprincip zurückzuführenden entsprechenden Gleichungen. Da, wie früher ausgeführt (S. 44), das Virialprincip sehr umfassend ist, so möchte man dazu neigen, auch den aus ihm abgeleiteten Gleichungen weite Geltungsbereiche zuzuschreiben. Das ist auch für den jeweiligen Zustand der Fall. Allein die Gleichungen enthalten im Stossvirial und — bei der Berechnung auf Grund einer Zertheilung in Molekeln und Atome, wie sie ja bei kinetischen Ableitungen erfolgen muss — auch in allen anderen inneren Virialen Grössen, die die Molekeln selbst betreffen. Nun wissen wir aus der Erfahrung

[illegible] Zusammensetzung [illegible]

[illegible] Zustande [illegible]

[illegible] Erklärung [illegible] dieser Zustands- [illegible] wesentlich ihren Grund [illegible] chemischen Umsetzungen [illegible] Zustandsänderungen nicht zu [illegible] Zusammensetzung [illegible] welche noch gar keine [illegible] Theorie [illegible] der Moleküle und [illegible] Atom zu Atom [illegible] chemischen [illegible] meine, [illegible] die Abhängigkeit [illegible] merkwürdige [illegible] auf ihm weiter zu [illegible]

[illegible] Wir sahen, dass die [illegible] Gleichung [illegible] aus der man [illegible] van der Waals'sche Formel ableiten kann. [illegible] Clausius'sche [illegible] bewahren. Es kommt [illegible] auf das zweite und [illegible] welche zusammen [illegible] das andere [illegible] der Waals'schen Formel [illegible] Für dieses Glied [illegible] Clausius'schen Gleichung [illegible]

woselbst c eine [illegible] Temperatur Θ ist. Schreiben wir das zweite und [illegible] Form

$$v \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2},$$

woselbst F_1 und F_2 ebenfalls nur Functionen von ϑ, lineare, wie wir angenommen haben, sind, so ist $F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ im Allgemeinen gegen F_1, wie schon bemerkt, klein, somit haben wir auch

$$v \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} = v \frac{F_1}{v^2 + 2\left(-\frac{F_2}{2F_1} v^{\frac{2}{3}}\right) v}.$$

Wir setzen nun

$$-\frac{F_2}{2F_1} v^{\frac{2}{3}} = \beta$$

und beachten, dass β eine kleine Grösse ist, alsdann können wir für diese an sich variabele Grösse einen Mittelwerth eingeführt denken. Indem dann noch im Nenner β^2 als Grösse zweiter Ordnung hinzugefügt wird und für $F_1 v$ geschrieben wird c', erhält man das für die Clausius'sche Gleichung charakteristische Glied $\frac{c'}{(v + \beta)^2}$. Doch ist freilich diese Näherungsrechnung sehr anfechtbar, wenn v selbst nur eine kleine Grösse geworden ist. In der Clausius'schen Gleichung ist β stets positiv und kleiner als v. Wir möchten hieraus schliessen, dass auch $-\frac{F_2}{F_1}$ positiv sein muss, was sich als richtig erweisen wird.

47. Die innere Energie wirklicher Gase.

Die merkwürdigste und einfachste der hier abgeleiteten Gleichungen ist die für die potentielle Energie der Gase. Für die ganze innere Energie, potentielle und kinetische, hatten wir gefunden (S. 73)

$$1) \qquad U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - p v - \frac{2}{3} A + U_i^{(0)},$$

woselbst A das Stossvirial ist [1]). Ziehen wir nur die Stösse der Molekeln in Rechnung und sehen dabei von etwaigen Deformationen dieser Molekeln ab, so ist

[1]) Ich habe nun das in meiner, S. 44, citirten Arbeit nicht mitgeführte hier überall hinzugefügt; es darf nicht fehlen, wenn auch dann Energie vorhanden sein soll, wenn keine Molekularbewegung

$$A = - D_7 \frac{\vartheta}{v} \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{4k}},$$

also

$$2) \qquad U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - pv + \frac{2}{3} D_7 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} + U_i^{(0)}.$$

Herr Thiesen hat die Gleichung 1), wenn daselbst das Stossvirial A fortgelassen wird, benutzt, um darzuthun, dass auch die hier angegebene Theorie der Zustandsgleichung den Erfahrungen nicht entsprechen kann [1]). Da die Sache wichtig genug ist, muss ich mit einigen Worten darauf eingehen. Der tiefdurchdachte Einwand, den er erhebt, trifft eigentlich die Anwendbarkeit des Virialprincips zur Ableitung von Zustandsgleichungen überhaupt, er richtet sich ebenso gegen alle anderen Zustandsgleichungen, die — wie beispielsweise auch die van der Waals'sche — ihre Grundlage im Virialprincip haben. Doch bemerkt freilich Herr Thiesen schon selbst, dass seine Einwände sich auf die Darstellung der Energie ohne Berücksichtigung des Stossvirials beziehen. Die Sache ist nun folgende:

Thiesen geht von den Gleichungen aus:

$$U = - \vartheta^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

die bis auf das hier anders gewählte Zeichen mit den Gleichungen 95) und 96) in Abschnitt 19 übereinstimmen und woselbst F das thermodynamische Potential bedeutet.

Hiernach giebt die Gleichung 1) unter Fortlassung von F

$$v \frac{\partial F}{\partial v} + \frac{5}{3} R^* \vartheta = - \vartheta^2 \frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta}$$

oder

$$v \frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial v} + \frac{5}{3} R^* = - \vartheta \frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta},$$

woraus Thiesen ableitet

$$\frac{F}{\vartheta} = - f_2 \left(\frac{\vartheta}{v}\right) - \frac{5}{3} R^* \log v,$$

woselbst f_2 eine beliebige Function ist, also wenn f_2' für $\frac{\partial f_2}{\partial \frac{\vartheta}{v}}$ gesetzt wird

[1]) [illegible] — [illegible]. Ann., Bd. 63, S. 334.

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{\vartheta^2}{v^2} f_2'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3}\frac{\vartheta}{v} R^*.$$

Die letztere Gleichung würde bedeuten, dass p nicht eine Function von ϑ und v, sondern nur von $\frac{\vartheta}{v}$ ist. Es folgt dann wegen $F = U - J\vartheta S$ weiter

$$JS = \frac{5}{3} R^* + \frac{\vartheta}{v} f_2'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) - \frac{5}{3} R^* + f_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \log v$$

$$= \frac{\vartheta}{v} f_2'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + f_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \log v = f_3\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \log v.$$

Da nun $c_v = \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta$ ist, so ergiebt sich zuletzt

$$c_v = -\frac{\vartheta^2}{v^2} f_3'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \frac{\vartheta}{v},$$

also auch die specifische Wärme für constantes Volumen sollte dann nur eine Function von $\frac{\vartheta}{v}$ sein, und weil p auch nur von diesem Verhältnisse abhängt, so könnte c_v nur eine Function von p, vom Druck sein. Darin sieht Herr Thiesen einen Widerspruch gegen die Erfahrung, da ja eine Flüssigkeit und ihr Dampf bei gleichem Druck jedenfalls verschiedene specifische Wärmen haben. Ich könnte mich darauf berufen, dass eine Flüssigkeit und ihr Dampf überhaupt verschiedene Zustandsgleichungen haben können. Denn wenn auch die Form der gegebenen Zustandsgleichung für beide Aggregatzustände die nämliche sein sollte, so können und werden doch die darin enthaltenen Grössen K, H, k, h, Θ, Σ u. s. f. nicht gleich zu sein brauchen, worauf ich schon hingewiesen habe. Ich könnte mich weiter darauf berufen, dass, wenn bei Fortlassung des Stossvirials ein solches der Erfahrung widersprechendes Ergebniss folgt, dieses ein Hinweis sei, dass eben dieses Virial nicht entbehrt werden kann.

Indessen ist die Beweisführung von Herrn Thiesen, so elegant ihre Anlage ist und zu so interessanten Gleichungen sie führt, nicht zu billigen. Herr Thiesen setzt von vornherein voraus, dass das thermo dynamische Potential F eine Function sei nur von v und ϑ. Allein da weder U noch p allein von v und ϑ abhängen, sondern noch von verschiedenen anderen Grössen, namentlich von den Flächengliedern, so muss auch F noch durch diese anderen Grössen bestimmt sein und das von Herrn Thiesen für F gefundene Integral ist gar nicht das allgemeine Integral, sondern ein specielles, welches sich vielleicht als ungenügend erwiesen hat, indem es für c_v zu dem der Erfahrung angeblich widersprechenden Ergebniss geführt hat. Man muss zum Thiesen'schen Ausdruck für F noch eine Function hinzufügen, welche

[illegible] enthält, von denen U und p ausser ϑ und v noch ab-[illegible] Denn kann man auch in Näherungsrechnungen, wie dieses im [illegible] Abschnitte geschehen ist, für diese Grössen Ausdrücke [illegible] und [illegible] und aufstellen, so handelt es sich doch um Näherungsrechnungen, auf welche auch höchstens ein Näherungs-[illegible] gebaut werden kann, kein wirklicher. Ein anderer, vielleicht noch wichtigerer Umstand betrifft die Grösse R^*. Diese setzt Herr [illegible] constant. Das würde bedeuten, dass die Atomenergie zur Molekularenergie immer in dem nämlichen Verhältnisse steht. Das ist sicher nicht richtig. R^* muss zweifellos eine Function mindestens der Temperatur sein, wie ja schon daraus hervorgeht, dass R^* bei idealen Gasen proportional c_p ist und diese Grösse, wenn auch von nichts sonst, so doch von der Temperatur abhängt. Ausserdem kann R^* gar nicht für verschiedene Substanzen gleichen Werth haben; es wäre sehr wunderbar, wenn in einer Flüssigkeit dasselbe Energieverhältniss für Atome und Molekeln herrschte, wie in einem Dampf. Die Verdampfungswärme müsste dann eine Constante sein. Hiernach kann der Thiesen'sche Einwand gegen die dargelegte Theorie als erledigt angesehen werden. Von den von ihm angegebenen Formeln wird man aber in Näherungsrechnungen gern Gebrauch machen.

Wir müssen nun zunächst die hier gegebenen Formeln für die Zustandsgleichung der Gase der Erfahrung anpassen. Dabei stellt sich von vorherein eine eminente Schwierigkeit in den Weg, die bisher auch noch nicht hinreichend hat überwunden werden können. Nämlich ϑ bedeutet die absolute Temperatur thermokinetisch definirt. Alle Angaben, die sich auf Temperaturen beziehen, sind aber lediglich in der conventionellen Scala ausgedrückt. Besässe nun irgend ein Gas die Eigenschaften, die einem idealen Gase zukommen, so könnten wir dieses Gas als thermometrische Substanz benutzen, und ein Thermometer aus demselben angefertigt (S. 9 ff.), gäbe die absolute Temperatur bis auf eine Constante (273° bei Theilung des Thermometers nach Celsius). Das ist nun nicht der Fall; wir wissen also eigentlich



gar nicht, in welcher Beziehung die Angaben über Temperaturen, gemessen mit einem Gasthermometer, zu der absoluten Temperatur stehen. Wenn jedoch als thermometrische S[illegible] Luft oder Stickstoff oder Wasserstoff gewählt wird, und zw[illegible] Zustande, in welchem sie sich unter gewöhnlichem Atmosph[illegible] finden, darf man Temperaturmessungen mit ihnen fast g[illegible] mit idealen Gasen ansehen. Die Differenzen sind sch[illegible] Hiernach wollen wir die Temperatura[illegible] solche in [illegible] Scala annehmen, indem wir sie ledigl[illegible] in Graden [illegible] ausgedrückt und auf ein Gas als th[illegible] Substa[illegible] um 273 vermehren.

---

[1] W. Th[illegible] Trans. 18[illegible] mann, Schlömilch's Zeitschr. f. M[illegible] Dissertation 18[illegible], bei J. Springer, [illegible]

48. Die Zustandsgleichungen von van der Waals und Clausius im Verhältniss zur Erfahrung in Bezug auf Gase.

Die folgende Untersuchung werde ich mit möglichst grosser Genauigkeit führen, denn eine wirkliche zahlenmässige Durcharbeitung der in der Ueberschrift genannten Gleichungen fehlt noch, und doch sind sie beide von der grössten Wichtigkeit. Naturgemäss kann die Prüfung nur eine negative sein, es kann sich nur darum handeln, zu untersuchen, ob und wann sie der Erfahrung **nicht** entsprechen, also die Grenzen ihrer Gültigkeit festzustellen. Das ist eine etwas unangenehme Arbeit, aber einer muss sie doch ausführen, schon damit nicht in Lehrbüchern Resultate immer und immer wieder als absolut zuverlässig gegeben werden, die es nicht sind, und damit andererseits übertriebenes Misstrauen auf das richtige Maass zurückgeführt wird. Ausserdem handelt es sich ja um Gleichungen, welche beide ihre Stütze in dem hier zur Grundlage gewählten Virialprincip haben, also zu den Zustandsgleichungen gehören, die hier zu untersuchen sind.

Wir betrachten zunächst die Gleichung von van der Waals. In der ihr vom Entdecker gegebenen Form lautet dieselbe

$$R\vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b).$$

Sie ist von van der Waals ebenfalls aus dem Clausius'schen Virialprincip abgeleitet, zunächst in der Gestalt

$$R\vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) v.$$

Dann wurde für v eine Correction wegen der Ausdehnung und der Bewegung der Molekeln gesucht und diese darin gefunden, dass v durch $v - b$ zu ersetzen sei, woselbst b die früher angegebene Bedeutung haben sollte.

Am leichtesten ist die Prüfung durch Ermittelung des Spannungscoëfficienten. Dieser ist zunächst

$$\beta = \frac{p - p_0}{p_0(\vartheta - \vartheta_0)},$$

also ergiebt die van der Waals'sche Gleichung indem man mit β_i den entsprechenden Coëfficienten des idealen Gases bezeichnet

$$\beta = \beta_i \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right).$$

ichen Gases ist hiernach diesem letzteren Coëfficienten t mit

$$1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}.$$

Van der Waals bereits hat seine Formel durch die Erfahrung geprüft. Wir können das gegenwärtig mit reicherem Material thun. Zunächst ist noch

$$\beta = \beta_i \left(1 + \frac{a\, p_0}{p_0^2 v_0^2}\right), \quad a = \left(\frac{\beta}{\beta_i} - 1\right) \frac{p_0^2 v_0^2}{p_0}.$$

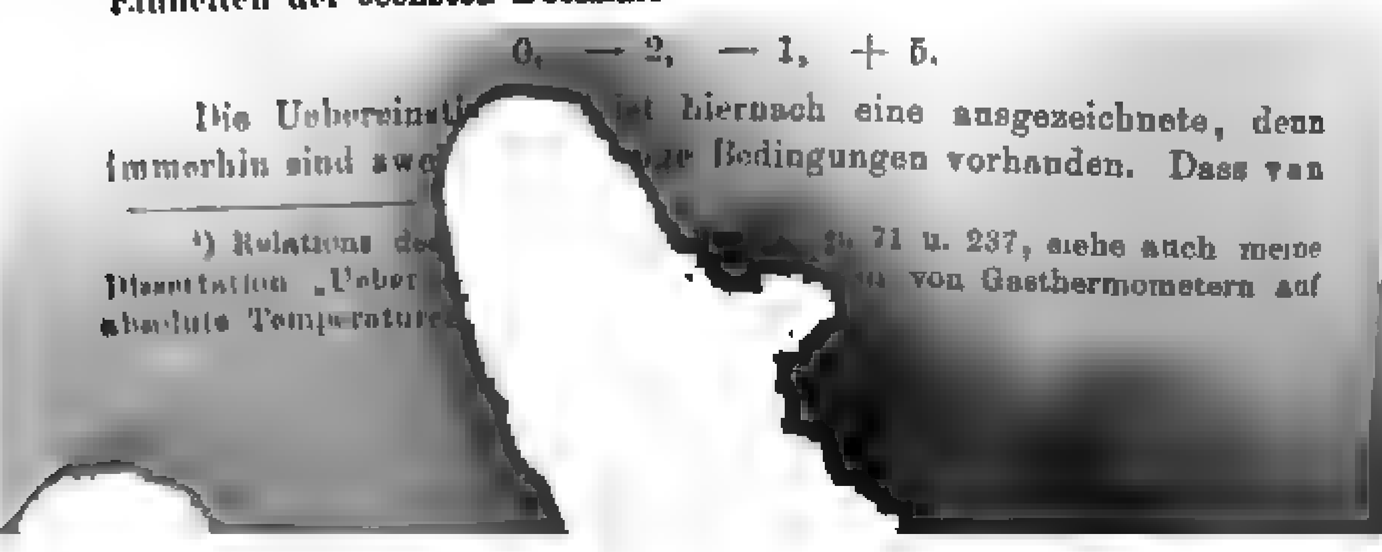
Bezieht man p_0 auf Atmosphärendruck und v_0 auf das Volumen bei Atmosphärendruck und der Temperatur 0°, so ergeben sich nach Regnault[1] für Luft folgende zusammengehörige Werthe:

v_0	$p_0 v_0$	β
2,923	1,0000	0,003 654
1,000	1,0000	0,003 665
0,422	0,9987	0,003 681
0,208	0,9968	0,003 709

Es fragt sich vor allem, welchen Werth wir für β_i anzusetzen haben. Die Schwierigkeit liegt darin, dass wir kein Gas kennen, dem die Eigenschaften eines idealen Gases mit Sicherheit zugeschrieben werden könnten. Gewöhnlich bezeichnet man Wasserstoff als dasjenige Gas, das unter gewöhnlichen Verhältnissen idealen Gasen am nächsten kommen soll. Für dieses ist unter Atmosphärendruck nach den Messungen von Jolly, Magnus und Regnault $\beta = 0{,}003\,661$, nach denen von Melander 0,003 650. Das sind aber Zahlen, die wir mit Bezug auf ideale Gase nicht deuten können, denn Wasserstoff weicht gleichfalls vom Mariotte'schen Gesetze ab. Die Formel von van der Waals würde jedenfalls einen kleineren Werth für β_i verlangen als 0,00366, denn sonst würde a für $v = 2{,}923$ nach Regnault's Versuchen negativ werden, da es doch positiv sein muss. Es ist darum am zweckmässigsten, β_i als unbekannt anzusehen, wie es denn auch thatsächlich ist, und es mit a zusammen zu bestimmen. Wir finden dann für Luft durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$\beta_i = 0{,}003\,650, \qquad a = 0{,}003\,491.$$

Berechnet man mit diesen Zahlen nunmehr die Werthe der β, so ergiebt die Vergleichung mit den Beobachtungen als Abweichungen in Einheiten der sechsten Decimale



$$0, \ -2, \ -1, \ +5.$$

Die Uebereinsti[...] ist hiernach eine ausgezeichnete, denn immerhin sind zwe[...] Bedingungen vorhanden. Dass van

[1]) Relations de[...] S. 71 u. 237, siehe auch meine Dissertation „Ueber [...] von Gasthermometern auf absolute Temperature[...]

der Waals selbst zu keiner so guten Uebereinstimmung gelangt ist, liegt daran, dass er für β_i von vornherein einen Werth annahm (0,00366). Uebrigens stimmt der ermittelte Werth für β_i mit dem von Melander für Wasserstoff bei Atmosphärendruck angegebenen.

Ich will dieselbe Rechnung auch für die Versuche von Regnault an Kohlensäure ausführen. Die experimentellen Daten sind folgende [1]:

p_0	$p_0 v_0$	β
1,00	1,0000	0,003 688
1,19	0,9987	0,003 694
2,29	0,9899	0,003 752
4,72	0,9735	0,003 860

Die Zahlen für $p_0 v_0$ beziehen sich auf den Werth dieser Grösse beim Druck einer Atmosphäre und dem zugehörigen Volumen. Die Temperatur, wofür diese Zahlen gelten, ist nicht 0°, sondern 9 bis 10°, doch thut dieses bei den nicht zu hohen Drucken, die in Frage kommen, nichts zur Sache.

Man findet, wenn wieder β_i mit berechnet wird:

$$\beta_i = 0{,}0036442, \qquad a = 0{,}012\,404.$$

Die Differenzen gegen die Beobachtungen betragen in Einheiten der sechsten Decimalstelle

$$0, \quad +2, \quad -5, \quad +3.$$

Die Darstellung ist also eine gute. Der Werth von β_i ist noch kleiner als der für Luft ermittelte, doch ist der Unterschied nicht erheblich.

van der Waals giebt für a unter Zugrundelegung des Werthes 0,00366 für β_i den Werth 0,00874. Berechnet man mit diesen beiden Zahlen die Spannungscoëfficienten, so ergeben sich als Differenzen in den gleichen Einheiten

$$+4, \quad +4, \quad -18, \quad -41.$$

Die angenommenen Zahlenwerthe genügen also nicht, wiewohl sie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen von Regnault abgeleitet sein sollen. Späterer Untersuchungen wegen muss ich auf diese Missstimmung hinweisen, die übrigens van der Waals selbst nicht entgangen ist.

Für Kohlensäure liegen noch entsprechend genaue Versuche von Andrews vor [2]). Die zusammengehörigen Werthe sind folgende:

---

[1]) Relation des expériences Tome I, p. 389 u. Tome II, pag. 112, 123 sowie meine genannte Dissertation, S. 21 ff.

[2]) Phil. Trans., Vol. 166, II, p. 436.

p_0	v_0	$p_0 v_0$	β zwischen		
			0 u. 6,8°	0 u. 64°	0 u. 100°
16,42	0,05434	0,89228		0,004 754	0,004 70[illegible]
21,48	0,03957	0,84996	0,00537	0,005 237	0,005 138
25,87	0,03132	0,81025	0,00588	0,005 728	0,005 610
30,37	0,02517	0,78440		0,006 357	0,006 177
33,57	0,02167	0,72658	0,00734	0,006 973	0,006 741

Die Drucke sind wieder in Atmosphären, die Volumina in Einheiten des Volumens bei Atmosphärendruck und der Temperatur 0° gegeben. Nur die letzte Reihe der β kommt für eine Vergleichung mit der aus Regnault's Beobachtungen ermittelten Formel für β in Betracht. Berechnet man also mit diesen aus Regnault's Beobachtungen ermittelten Werthen für β_i und a die β zwischen 0 und 100°, so zeigt sich, dass sämmtliche Zahlen zu klein und zu wenig veränderlich sind. Man findet nämlich als Differenzen in Einheiten der sechsten Decimale

151, 189, 237, 252, 308.

Mit van der Waals'schen Zahlenwerthen für a und β_i würde man gar als Differenzen in gleichem Sinne erhalten

380, 527, 689, 857, 1049,

also mehr als dreimal so grosse Fehler.

Berechnet man nun umgekehrt β_i und a aus den Versuchen von Andrews allein, so findet sich

$$\beta_i = 0{,}003\,728, \quad a = 0{,}01271$$

und die Abweichungen betragen in Einheiten der sechsten Decimalstelle

+ 5, — 1, — 15, + 13, — 3.

Hiernach ist die Darstellung an sich eine ganz gute, auch stimmt der Werth für a mit dem aus Regnault's Zahlen abgeleiteten nicht schlecht überein, wiewohl selbst geringe Abweichungen angesichts der grossen Beträge, welche $\frac{1}{v_0}$ erreicht, von grosser Bedeutung sind, worauf bei Vergleichungen der van der Waals'schen Theorie mit der Erfahrung sonst so wenig geachtet wird. Berechnet man mit diesen Zahlen die Versuche von Regnault, so finden sich alle Zahlen zu gross, und zwar [illegible] die sehr erheblichen Beträge

[illegible] 87, 91, 87, 104.

Aber überhau[illegible] unmöglich. Wenn man andererseits diesen Werth [illegible] er aus den Versuchen Regnault's

ermittelt worden ist, also zu 0,003 644, so fände sich

$$a = 0{,}013496$$

und die übrig bleibenden Abweichungen wären

$$-42, \quad -32, \quad -28, \quad +23, \quad +27.$$

Sie sind also systematisch und die Formel wird unbrauchbar. Endlich kann man noch β_i und a aus Regnault's und Andrews' Beobachtungen zusammen ermitteln. Man erhält dann

$$\beta_i = 0{,}003\,646, \quad a = 0{,}01349.$$

Aus diesen Zahlen im Vergleich mit den früheren ersieht man schon, dass die Formel Regnault's und Andrews' Beobachtungen gleichzeitig darzustellen nicht geeignet ist, sie giebt grössere Coëfficienten, als Regnault gefunden hat, und zuerst kleinere, dann grössere, als Andrews ermitteln konnte. Von beiden Beobachtungsreihen weicht sie systematisch ab. Regnault's Zahlen scheinen allerdings etwas zu klein zu sein, denn beispielsweise findet Magnus für $p_0 = 1$ das $\beta = 0{,}003\,694$ (wie Regnault für $p_0 = 1{,}19$) und Jolly 0,003 706. Melander sogar 0,003 726. Andererseits aber können Andrews' Zahlen keine grosse Genauigkeit beanspruchen, weil für jeden Druck nur eine Bestimmung vorliegt.

Aus den Beobachtungen von Andrews zwischen 0 und 64° findet man

$$\beta_i = 0{,}003\,698, \quad a = 0{,}013\,909$$

und als übrig bleibende Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung in Einheiten der sechsten Decimalstelle

$$+5, \quad -10, \quad -3, \quad +14, \quad -8.$$

Wiederum ist die Darstellung durch die Formel eine ziemlich gute. Endlich hätten wir für die Beobachtungen zwischen 0 und 6,3°

$$\beta_i = 0{,}003\,581, \quad a = 0{,}016\,515$$

und die übrig bleibenden Abweichungen

$$-3, \quad +3, \quad 0.$$

Hiernach ist

	β_i	a
Im Temperaturintervall 0 bis 6,5°	0,003 581	0,016 515
„ „ 0 „ 64°	0,003 698	0,013 909
„ „ 0 „ 100°	0,003 728	0,012 710

Die Zusammenstellung ist sehr lehrreich, β_i nimmt ab, je niedriger die mittlere Temperatur ist. Die Grösse sinkt sogar unter die für

Luft gefundene. Dagegen wächst a mit fallender Temperatur. Aus diesen Versuchen würde man schliessen wollen, dass der Spannungscoëfficient um so variabeler ist, für je niedrigere Temperaturen er ermittelt wird. Für das Temperaturintervall von 64 bis 100° liegen Beobachtungen von Andrews in noch höheren Drucken vor. Ihre Zusammenstellung ergiebt

p_0	v_0	β
21,42	0,04968	0,003 526
28,65	0,03624	0,003 718
35,29	0,02869	0,003,956
42,74	0,02303	0,004 166
48,40	0,01986	0,004 367
67,65	0,01288	0,005 392
94,27	0,00778	0,007 029

und es findet sich

$$\beta_i = 0{,}003\,131, \quad a = 0{,}007\,193,$$

wobei die übrig bleibenden Abweichungen betragen

$$+\,31, \quad +\,12, \quad -\,50, \quad -\,41, \quad +\,249, \quad -\,254, \quad +\,49.$$

Die Wiedergabe der Zahlen lässt sehr viel zu wünschen übrig. Allein das wird nicht bloss Schuld der Formel, sondern, wie der stetige Wechsel der Zeichen darthut, auch in Fehlern der Beobachtungen begründet sein. Was aber besonders auffällt, ist die ausserordentliche Abweichung der Werthe für β_i und a von der früher gefundenen. Wollte man hier β_i von vornherein gleich 0,00365 oder gar, wie es sonst geschieht, 0,00366 ansetzen, so würde die erste Beobachtung bei 21,42 Atmosphärendruck einen negativen Werth für a verlangen oder ganz herausfallen. Nur ein Resultat ergiebt sich aus Andrews' Beobachtungen mit Sicherheit: Für je höhere Temperaturen der Spannungscoëfficient zu berechnen ist, um so kleiner muss a genommen werden. Betrachtet man die a als für die Mitte der betreffenden Intervalle geltend, so hätte man nach Andrews' Beobachtungen

für	3°	32°	50°	82°
a —	0,016 515	0,013 909	0,012 710	0,007 193.

Durch eine einfache Formel lassen sich diese Zahlen nicht darstellen. Es hat auch keinen Werth, darauf einzugehen.

Ausgedehnte Beobachtungen haben wir noch von Amagat[1]). Diese jedoch weichen von denen von Andrews bedeutend ab. So

¹) Zur Annales de chimie et de physique 1893, Tome 29, P

findet man für die Drucke 43, 68, 93 Atmosphären aus Amagat's Beobachtungen für den Spannungscoëfficienten im Intervall 60 bis 100°, welches von dem 64 bis 100° ja nur wenig verschieden ist, die Spannungscoëfficienten 0,00450, 0,00582, 0,00835, während Andrews' Zahlen ergeben würden 0,00417, 0,00539, 0,00702, also systematisch andere und weniger stark veränderliche [1]).

Jedenfalls kann irgend ein Zweifel an der Unmöglichkeit, die van der Waals'sche Formel mit constantem Factor a anzuwenden, auch nach Amagat's Versuchen nicht bestehen. Denn beispielsweise fällt nach Amagat der Spannungscoëfficient von der Temperatur 0° bis zu der 225° im Druckbereich 31 bis 68 Atmosphären von 0,00645 auf 0,00257, also bis tief unterhalb der Zahl, die wir für ideale Gase annehmen könnten.

Ich will deshalb auch noch die Grösse b, die in der van der Waals'schen Gleichung vertreten ist, ermitteln. Da wir v und p bei 0° und Atmosphärendruck gleich 1 angesetzt haben, ist

$$v_0^2 R \vartheta_0 = (p_0 v_0^2 + a)(v_0 - b),$$
$$R \vartheta_0 = (1 + a)(1 - b),$$

somit ergiebt sich

$$b = v_0 \frac{v_0 - p_0 v_0^2 + a(v_0 - 1)}{v_0^2 - p_0 v_0^2 + a(v_0^2 - 1)} = v_0 \frac{v_0(1 - p_0 v_0 + a) - a}{v_0^2(1 - p_0 + a) - a},$$
$$R = \frac{(1 + a)(1 - b)}{\vartheta_0}.$$

Für a setze ich den aus den Zahlen von Andrews zwischen 0 und 64° ermittelten Werth 0,01391. Die Werthe der $p_0\, v_0$ entnehme ich der Tabelle auf Seite 388. Demnach erhält man für

$p_0 =$ 16,42,	$b =$ 0,00668
21,48,	636
25,87,	613
30,37,	589
33,53,	570.

Genau denselben Gang der Zahlen erhält man aus Regnault's Versuchen. Nach diesen Versuchen über die Compressibilität der Kohlensäure hat man im Mittel der ersten und dritten Versuchsreihe [2])

---

[1]) In Wüllner's Lehrbuch der Physik 1896, Bd. 2 sind diese und noch andere Zahlen aus den Versuchen von Amagat durch irgend ein Versehen leider falsch berechnet; wenigstens sind es keine Spannungscoëfficienten, wie behauptet wird.

[2]) Andere Forscher haben aus anderen Beobachtungen andere Constanten abgeleitet. Der Leser wird sich darüber nicht mehr wundern.

v_0	$p_0 v_0$
0,38373	0,9895
0,19187	0,9730
0,09593	0,9385
0,04797	0,8677

Zahlen, die sich übrigens sehr gut an die Andrews'schen (S. 388) anschliessen. Daraus folgt mit $a = 0{,}012404$ für

$$\begin{array}{rr} p = 2{,}58, & b = 0{,}00596 \\ 5{,}07, & 83 \\ 9{,}78, & 52 \\ 18{,}04, & 08. \end{array}$$

Die Zahlen für b sind kleiner, wie auch a kleiner ist, aber der Gang ist der nämliche wie bei Andrews' Versuchen.

Die Uebereinstimmung der Zahlen für b ist jedesmal an sich keine schlechte, sie nehmen aber systematisch mit wachsendem Druck ab. Daraus ergiebt sich, dass b auch bei gleicher Temperatur nicht constant ist, sondern mit wachsendem Druck sich stetig verringert.

Das Mittel der b ist 0,00616 bezw. 0,00560, für R haben wir beide Male $R = 0{,}003691$, so dass nach Andrews' Versuchen die van der Waals'sche Zustandsgleichung für Kohlensäure lauten würde

$$0{,}003691\,\vartheta = \left(p + \frac{0{,}0139}{v^2}\right)(v - 0{,}00616)$$

und nach Regnault

$$0{,}003691\,\vartheta = \left(p + \frac{0{,}0124}{v^2}\right)(v - 0{,}00560).$$

Gehen wir jetzt zur gleichen Prüfung der Clausius'schen Gleichung über.

Die ursprünglich von Clausius aufgestellte Zustandsgleichung hatte die Form

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b}\left(1 - \frac{c(v - b)}{\vartheta^2 (v + \beta)^2}\right).$$

Aenderungen hat sie bisher nur hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur erfahren. Die Abhängigkeit vom Volumen ist immer als ausreichend erachtet worden. Letztere ist deshalb besonders zu prüfen.

Für Kohlensäure ist nach den Angaben von Clausius selbst

$$R = 0{,}003688,\quad b = 0{,}000843,\quad \beta = 0{,}000977,\quad c = 567{,}65.$$

Die Einheiten sind die bisher benutzten, also Atmosphärendruck und Volumen bei Atmosphärendruck und Temperatur 273. Ich prüfe

diese Formel zunächst wieder an den Beobachtungen von Regnault und Andrews über den Spannungscoëfficienten. Setzt man diesen Spannungscoëfficienten zwischen den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_0 gleich $\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}$, so ist also

$$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_0 (\vartheta_1 - \vartheta_0)} = \frac{1 + \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2} \frac{1}{\vartheta_1}}{\vartheta_0 - \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2}}.$$

Es sei abgekürzt

$$\lambda = \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2},$$

dann ist

$$\beta_{\vartheta_1 \vartheta_0} = \frac{1 + \frac{\lambda}{\vartheta_1}}{\vartheta_0 - \lambda}.$$

Berechnet man nunmehr mit der Ausgangstemperatur $\vartheta_0 = 273$ die Grösse λ zufolge der obigen, von Clausius ermittelten Zahlenwerthe, und dann den Spannungscoëfficienten zwischen 0 und 100°, so erhält man folgende Abweichungen gegen die Beobachtungen

+ 24, + 27, + 24, + 43, — 61, — 88, — 131, — 156, — 238.

Die Berechnung liefert zu grosse Zahlen im Verhältniss zu Regnault's und viel zu kleine im Verhältniss zu Andrews' Beobachtungen. Da die letzteren Differenzen sehr viel grösser sind als die ersteren und systematisch wachsen, muss man sie vor allem fortschaffen, dazu genügt schon eine Aenderung der Zahl c, ich setze diese gleich $c = 597{,}77$ und erhalte nunmehr folgende Zusammenstellung:

	v	λ	$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}\, 10^6$		Abweichungen
			beobachtet	berechnet	
Beobachtungen von Regnault	1,00000	2,18	3688	3714	+ 26
	0,83924	2,60	3694	3724	+ 30
	0,43227	5,03	3752	3782	+ 30
	0,20625	10,47	3860	3916	+ 56
Beobachtungen von Andrews	0,05434	38,28	4700	4698	— 2
	0,03957	51,58	5138	5141	+ 3
	0,03132	63,97	5610	5604	— 6
	0,02517	77,91	6177	6197	+ 20
	0,02167	88,91	6741	6727	— 14

Andrews' Beobachtungen sind nunmehr ausgezeichnet wiedergegeben, da die Differenzen klein sind und im Zeichen wechseln. Die

Abweichungen gegen Regnault's Beobachtungen aber sind noch grösser geworden. Versucht man nun die Constanten aus den Spannungscoëfficienten selbst zu bestimmen, so kommt man zu einem sonderbaren Resultate. Zuerst wurden die Werthe der λ aus der Gleichung

$$\lambda = \frac{\vartheta_0 \beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} - 1}{\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} + \frac{1}{\vartheta_1}}$$

berechnet und dann die Constanten $\frac{c}{\vartheta_0}$, b und β aus der Definitionsgleichung von λ. Um über den Werth dieser Berechnungen bessere Aufklärung zu gewinnen, habe ich zunächst nur die Beobachtungen von Andrews benutzt. Man erhält für die angegebenen Werthe des Arguments v_0

$$\lambda = 38{,}35;\quad 51{,}50;\quad 64{,}10;\quad 77{,}48;\quad 89{,}18.$$

Da die Gleichung für λ mit Bezug auf β quadratisch ist, so müssen zwei Systeme von Werthen für die Constanten sich ergeben. Ich finde

erstes System: $\frac{c}{\vartheta_0} = 1{,}9557$; $b = -\ 0{,}03721$; $\beta = +\ 0{,}01434$;

zweites „ : $\frac{c}{\vartheta_0} = 2{,}138$; $b = +\ 0{,}00735$; $\beta = -\ 0{,}00309$.

Wiewohl beide Systeme die Beobachtungen gleich gut darstellen, muss doch von vornherein das erste System ausgeschieden werden. In ihm ist nämlich b negativ und das ist zufolge der physikalischen Bedeutung, welche dieser Grösse zukommt und die auch in der Clausius'schen Gleichung erhalten bleiben muss, unzulässig. Im zweiten Systeme ist freilich b positiv, aber dafür β negativ. Nach Clausius sollte wohl auch diese Grösse positiv sein. Er selbst hat in der That für b und β positive Werthe abgeleitet, und wie wir gesehen haben, genügen auch solche Werthe den Andrews'schen Beobachtungen. Um noch grössere Sicherheit hierüber zu gewinnen, habe ich b und β auch aus den Beobachtungen von Regnault und Amagat über den Spannungscoëfficienten der Kohlensäure berechnet. Beide Beobachtungsreihen stimmen in dieser Hinsicht qualitativ mit der von Andrews überein, ist b positiv, so ergiebt sich β jedesmal negativ und umgekehrt. Aus Regnault's Beobachtungen findet man

$$\lambda = 2{,}071\,\frac{v + 0{,}04681}{(v + 0{,}02330)^2} \text{ oder } = 2{,}0713\,\frac{v - 0{,}034\,615}{(v - 0{,}01715)^2}.$$

Aus Amagat's für den Spannungscoëfficienten zwischen 40 und 60° und für die Anfangsdrucke 39, 68,6 und 155,0 Atmosphären, also den Volumina 0,02385, 0,1000 und 0,00250 (in Fortsetzung der entsprechenden Zahlen von Andrews):

$$\lambda = 0{,}5623 \frac{v + 0{,}16809}{(v + 0{,}01641)^2} \text{ oder } \lambda = 1{,}6933 \frac{v - 0{,}001\,862}{(v - 0{,}000\,202)^2}.$$

Auf die Nichtübereinstimmung der Zahlenwerthe selbst ist gar kein Gewicht zu legen [1]). Die Hauptsache ist, da man b nicht anders annehmen darf als positiv, ergeben alle so verschiedenen Beobachtungsreihen β negativ. Hieraus muss wohl die Folgerung gezogen werden, dass bei der Ermittelung der Constanten grösste Vorsicht geboten ist und nicht minder bei der physikalischen Deutung ihrer Aufgabe in den Zustandsgleichungen, wenn nicht von vornherein die Gleichung auf Grund solcher Deutung abgeleitet ist. Dieses aber betrifft nicht etwa bloss die ursprüngliche Form der Clausius'schen Zustandsgleichung, sondern auch alle Verallgemeinerungen derselben, wie sie von Clausius selbst, dann von Sarrau und von Battelli eingeführt worden sind. Dazu kommt noch, dass es fast den Anschein hat, als ob die Werthe von λ sich besser durch eine einfachere Formel mit sogar einer Constante weniger darstellen lassen, nämlich durch

$$\lambda = \frac{A}{B + v}.$$

In physikalischer Beziehung also steht die Clausius'sche Zustandsgleichung der van der Waals'schen eigentlich nach. Als Interpolationsformel gestattet sie Anwendung über weitere Gebiete als die letztere, was nicht etwa allein dem Umstande zuzuschreiben ist, dass sie in der einfachsten Form eine Constante mehr enthält als diese. Denn geht man von Andrews' Beobachtungen zu denen Regnault's mittelst der Formel von van der Waals über, so kommt man zu Differenzen, die bis zu vier Mal so gross sind, wie die aus Clausius' Gleichung sich ergebenden.

Nachdem die Verbindung der Regnault'schen Beobachtungen mit den für gleiche Temperaturen geltenden von Andrews vermittelst der Clausius'schen Gleichung doch nicht ganz befriedigend ausgefallen ist, bedarf es noch einer gründlicheren Untersuchung dieser Gleichung hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom Volumen. Ich habe zu diesem Behufe die Amagat'schen Beobachtungen benutzt, welche S. 363 für Kohlensäure zusammengestellt sind. Ein Blick auf die Tabelle zeigt zunächst, dass der Spannungscoëfficient mit wachsender Dichte nicht fortdauernd zunimmt, sondern nur bis zu einem Maximum anwächst und dann abnimmt. Genau das Nämliche findet nach Amagat's Beobachtungen statt für Aethylen, Sauerstoff und so fort, wie schon S. 363 ff. näher dargelegt ist.

In der Clausius'schen Gleichung hatten wir

---

[1]) Auch ist ja bei den Amagat'schen Zahlen die Ausgangstemperatur eine andere, was den Factor des Bruches beeinflussen muss, der $\frac{c}{\vartheta_0}$ ist.

$$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} = \frac{1 + \frac{\lambda}{\vartheta_1}}{\vartheta_0 - \lambda}, \quad \lambda = \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2}.$$

Hiernach ist

$$\frac{\partial \beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}}{\partial v} = \frac{\vartheta_0}{\vartheta_1} \frac{1}{\vartheta_0 - \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{c}{\vartheta_1} \frac{1}{(\vartheta_0 - \lambda)^2} \frac{2b + \beta - v}{(v + \beta)^3}$$

und ein Maximum findet statt bei

$$v = 2b + \beta.$$

Nach der Clausius'schen Gleichung tritt also das Maximum des Spannungscoëfficienten für alle Temperaturen bei derselben Dichte ein. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für die van der Waals'sche Gleichung, nur ist bei dieser $\beta = 0$ und

$$v = 2b.$$

Dieses Gesetz wird von Amagat's Beobachtungen anscheinend gut bestätigt, bei Kohlensäure liegt das Maximum des Spannungscoëfficienten bei allen Temperaturen zwischen den Dichten 0,00316 und 0,00250, und näher an der letzteren Dichte als an der ersteren. Aehnlich liegt bei Aethylen das Maximum bei allen Temperaturen zwischen den gleichen Dichten 0,00416 und 0,00350. Genau lässt sich die Voraussagung nicht prüfen, weil die Angaben mangeln. In dieser Hinsicht sind sich also Clausius' und van der Waals' Gleichung gleichwerthig. Die Stelle des Maximums wird aber von Clausius' Gleichung genauer getroffen als von der van der Waals-schen. Denn mit den von Clausius für Kohlensäure angegebenen Werthen für b und β erhalten wir

$$v = 2b + \beta = 0{,}002\,663,$$

was ziemlich genau den Amagat'schen Zahlen entsprechen dürfte. Dagegen ist b für Kohlensäure nach der van der Waals'schen Formel, wie wir gesehen haben, etwa 0,006, was

$$v = 0{,}012$$

ergeben würde; und selbst mit der von van der Waals für b angenommenen Zahl würde man immer noch etwa $v = 0{,}005$ erhalten. Zur weiteren Prüfung der Clausius'schen Gleichung habe ich aus den S. 363 mitgetheilten Angaben Amagat's erst die Grösse λ für alle Argumente mit Hülfe der schon benutzten Gleichung

$$\lambda = \frac{\vartheta_0 \beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} - 1}{\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} + \frac{1}{\vartheta_1}}$$

berechnet und dann die Grösse

$$c = \vartheta_0 \lambda \frac{(v + \beta)^2}{v - b}.$$

Ist die in der Clausius'schen Gleichung enthaltene Abhängigkeit von v den Thatsachen entsprechend, so sollte wenigstens für alle v im gleichen Temperaturintervall eine und dieselbe Zahl herauskommen. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält alle ermittelten Werthe des c:

Volumen	c im Temperaturintervall							
	0 bis 20°	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	100 bis 137°	137 bis 198°	198 bis 258°
0,02385	569,5	613,0	558,7	587,1	659,5	545,5	614,7	596,5
0,01636	—	583,4	595,9	571,9	615,6	568,5	624,0	439,9
0,01300	—	594,4	577,2	581,6	605,1	586,2	613,7	495,7
0,01000	—	597,8	591,8	580,7	600,7	517,2	645,9	519,4
0,00768	—	—	583,8	578,5	605,4	593,3	637,8	580,9
0,00578	—	—	574,0	628,6	596,2	595,5	643,5	605,0
0,00428	—	—	570,0	584,7	602,1	603,8	654,5	641,1
0,00316	—	—	581,3	597,8	617,5	620,2	669,8	—
0,00250	—	570,1	583,7	674,6	693,8	672,3	754,0	—
0,00200	560,5	508,1	540,6	553,5	536,3	—	—	—
0,00187	584,4	500,1	482,8	—	—	—	—	—

Trotz der bedeutenden Unregelmässigkeit, die in jeder der einzelnen Zahlenreihen herrscht, wird man doch aus ihnen schliessen müssen, dass genau die in der Clausius'schen Gleichung angenommene Abhängigkeit von v den Thatsachen nicht entspricht. Manches wird sich durch andere Wahl der Constanten — ich habe mit den Clausius'schen Constanten gerechnet — ändern. Nach Versuchen, die ich in dieser Beziehung gemacht habe, muss ich aber sagen, dass namentlich das starke Ansteigen der Zahlen unmittelbar vor der Dichte, die dem Maximum des Spannungscoëfficienten entspricht und das darauffolgende starke Abfallen nicht durch Wahl anderer Constanten fortgeschafft werden kann. Die wenigen Zahlen der ersten Spalte lassen keinen Schluss zu, die vier folgenden Spalten entsprechen der obigen Angabe, die weiteren Spalten lassen wenigstens das starke, ziemlich unvermittelte Ansteigen erkennen, das Abfallen ist in ihnen nicht enthalten, weil sie zu früh abbrechen. Indessen kann man doch sagen, dass die Clausius'sche Annahme über die Abhängigkeit der Zustandsgleichung vom Volumen praktisch bis zum Volumen 0,004 oder gar 0,003 ausreicht, und das ist eigentlich eine gewaltige Strecke hinter dem Volumen unter normalen Verhältnissen.

Um die Prüfung mit Bezug auf den Spannungscoëfficienten abzuschliessen, haben wir noch die Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle kann man jedenfalls schliessen, dass c bei höheren Dichten eine Function der

Temperatur ist, es wächst mit wachsender Temperatur. Bei niederen Dichten verlaufen die Zahlen gar zu unregelmässig, als dass man einen bestimmten Schluss wagen dürfte [1]). Die Abhängigkeit des c von der Temperatur dürfte nicht allein die untere Grenze der Temperatur betreffen, sondern auch die obere. Berechnet man nämlich für Andrews' Beobachtungen des Spannungscoëfficienten zwischen 0 und 6,3°, 0 und 64°, 0 und 100°, also immer ausgehend von der nämlichen Anfangstemperatur $\vartheta_0 = 273$, das λ, welchem das c proportional ist, so finden sich bei correspondirenden Dichten

0 bis 100°	$\lambda =$	38,28	51,58	63,97	77,91	88,91
0 „ 64°	$\lambda =$	38,57	52,37	64,84	78,87	90,90
0 „ 6,3°	$\lambda =$	—	52,07	63,98	—	91,92.

Die Zahlen wachsen durchschnittlich mit abnehmender Endtemperatur. Diesen Mangel der Clausius'schen Gleichung hat man schon lange erkannt, und ich habe auch schon gesagt, wie man ihm abgeholfen hat. Dass die Abhülfe eine ziemlich gute sein muss, erhellt schon daraus, dass dabei bis zu drei neue Constanten eingeführt worden sind. Ich werde später darauf noch ein wenig eingehen.

Hier habe ich weiter noch von der Abhängigkeit des Productes pv von Dichte und Temperatur zu sprechen. Wir haben

nach van der Waals:

$$pv = \frac{R\vartheta v}{v-b} - \frac{a}{v},$$

nach Clausius:

$$pv = \frac{R\vartheta v}{v-b} - \frac{Rcv}{\vartheta(v+\beta)^2}.$$

Da b positiv ist, so muss $\frac{v}{v-b} > 1$ sein, somit ist das erste Glied $\frac{R\vartheta v}{v-b}$ grösser als bei idealen Gasen. Das zweite Glied ist aber absolut positiv, und da es vom ersten abzuziehen ist, so wird hiernach pv kleiner und grösser als bei idealen Gasen sein können. Das wird, wie wir wissen, von der Erfahrung bestätigt. Suchen wir die Grenzwerthe für constante Temperatur. Sie treten ein nach van der Waals bei

$$v = \frac{b\sqrt{a}}{\sqrt{a} - \sqrt{R\vartheta b}} = \frac{b\sqrt{c}}{\sqrt{c} - \sqrt{\vartheta b}}, \ (a = Rc).$$

[1]) Im Uebrigen scheint aus den Zahlen selbst zu folgen, dass in den Angaben Amagat's nicht Alles in Ordnung ist. Es ist eine wahre Calamität, dass man sich mit errechneten und interpolirten Zahlen plagen muss. Das raubt den Arbeiten der genannten Forscher Dreiviertel ihres Werthes. Sind doch selbst in den Rechnungen, die man controliren kann, Versehen enthalten.

Da c sehr gross und b sehr klein ist, so sind jedenfalls positive Werthe für v unter allen Umständen möglich.

Da wir ferner allen Wurzeln das nämliche Zeichen geben müssen, so wächst v mit wachsendem ϑ. Das entspricht der Erfahrung, denn nach Amagat rücken bei Kohlensäure wie bei Aethylen zwar die Minima der pv mit wachsender Temperatur nach den grösseren Drucken, aber ihre Werthe steigen stärker, als den Drucken entspricht, sie gehören also zu stets grösser werdenden v.

Die Clausius'sche Formel führt zu einer Gleichung dritten Grades für v, nämlich

$$\frac{c(v-\beta)}{\vartheta(v+\beta)^3} = \frac{\vartheta b}{(v-b)^2}.$$

Hiernach muss zunächst $v > \beta$ sein, sonst ist die Gleichung unmöglich, das stimmt mit der Erfahrung. Bildet man ferner den Differentialquotienten nach ϑ von diesem v, so ergiebt sich nach einigen leichten Reductionen

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{b\vartheta(v+\beta)^4}{c(v-b)} \cdot \frac{1}{v(2\beta+b) - \beta(2b+\beta)}.$$

Die Grösse $v(2\beta + b) - \beta(2b + \beta)$ kann selbst bei sehr hohen Drucken noch positiv sein, z. B. für Kohlensäure noch bis $v = 0{,}001$. Dementsprechende Dichten sind anscheinend noch nirgend erreicht. Die Clausius'sche Gleichung sagt also, soweit Erfahrungen vorliegen, dasselbe aus wie die van der Waals'sche, doch ist es freilich bemerkenswerth, dass nach jener für die Zunahme des v mit wachsender Temperatur, wenigstens theoretisch, eine Grenze vorhanden ist.

Für das kleinste pv giebt die van der Waals'sche Gleichung

$$pv = \frac{R\sqrt{c}}{b}\left(2\sqrt{b}\sqrt{\vartheta} - \sqrt{c}\right).$$

Setzen wir nach früheren Ermittelungen für Kohlensäure

$$R = 0{,}00369, \quad c = \frac{0{,}0139}{0{,}00369} = 3{,}77, \quad b = 0{,}0062,$$

so ergiebt sich bei

	0°	100°	258°
$pv =$	0,762	1,270	1,949.

Nach Amagat sollten die Zahlen sein etwa

0,075, 0,810, 1,800.

Die Zahlen sind also sämmtlich zu gross. Sieht man jedoch die Constanten als unbekannte Grössen an und setzt hiernach

$$pv = A\sqrt{\vartheta} - B,$$

so ergeben sich aus den Beobachtungen für pv bei 0° und 258°

$$A = 0{,}26453; \qquad B = +\,4{,}296.$$

Berechnet man nun damit das pv für 100°, so findet man 0,51, genau die Zahl, welche die Beobachtung ergiebt. Hiernach wäre die Formel an sich ganz gut. Nun ist

$$A = 2R\sqrt{\frac{c}{b}}, \quad B = R\frac{c}{b},$$

also sollte sein

$$\frac{A^2}{B} = 4R.$$

Man fände $R = 0{,}00408$ statt 0,00369. Für $\frac{c}{b}$ hätten wir

$$\frac{c}{b} = 4\frac{B^2}{A^2}.$$

Da die früher mit a bezeichnete Grösse $= Rc$ ist, so wäre hiernach

$$a = 4{,}296\,b.$$

Nach den hier ausgeführten Rechnungen ist

$$a = 2{,}24\,b.$$

Nach den Zahlen von van der Waals selbst

$$a = 3{,}8\,b.$$

Hiernach wäre die Uebereinstimmung mit van der Waals' Annahmen bis auf den Werth von R ganz gut. Leider können aus Gründen, die wir im nächsten Abschnitte noch kennen lernen werden, weder die hier berechneten, noch die van der Waals'schen Werthe für a und b als richtig angesehen werden. Das aber ergiebt sich, dass die van der Waals'sche Gleichung geeignet ist, den Gang von pv wenigstens bis zum Minimum qualitativ und bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ darzustellen.

Sehr störend ist jedoch, dass b nicht grösser sein dürfte als das kleinste beobachtete Volumen. Und doch ist dieses kleinste Volumen bei 0° mit höchstens 0,0021 anzusetzen und beträgt selbst bei 100° höchstens 0,0038, während b sein sollte 0,0062, und selbst nach van der Waals noch grösser ist als 0,0021. Der Grenzgleichung für v wird man deshalb an sich wenig Bedeutung beimessen können und eigentlich dürfte diese Gleichung gar nicht für die Minima von pv in Anwendung kommen.

Die Clausius'sche Gleichung ist darin günstiger gestellt.

Dieser zufolge sollte

$$\frac{(v-\beta)(v-b)^2}{(v+\beta)^3\vartheta^2} = \frac{b}{c}$$

eine constante Grösse sein. Für die drei Temperaturen 0°, 100° und 258° findet man nach Amagat $v = 0{,}0021$, 0,0038, 0,0080. Damit wird

$$\frac{b}{c} = 817,\ 1626,\ 1763 \text{mal } 10^{-9}.$$

Die Zahlen wachsen mit wachsender Temperatur. Das kann freilich auch an der Wahl der Constanten liegen. Doch wissen wir schon, dass in der ursprünglichen Form die Clausius'sche Gleichung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur an sich nicht recht genügt und dass deshalb Verbesserungen eingeführt sind. Für die Minima von pv nach der Clausius'schen Gleichung lässt sich ein expliciter Ausdruck nicht aufstellen. Man kann wohl Näherungsformeln angeben wie beispielsweise

$$pv = \frac{\beta\sqrt[3]{\vartheta^2 b} + b\sqrt[3]{c}}{b+\beta}\left(\frac{\vartheta}{\sqrt[3]{\vartheta^2 b}} - \frac{\sqrt[3]{c}\,(\sqrt[3]{c} - \sqrt[3]{\vartheta^2 b})}{\vartheta(b+\beta)}\right),$$

aber das hat kein ernstes Interesse.

Endlich will ich noch die Gleichungen für den Ausdehnungscoëfficienten aufstellen und untersuchen. Es ist nach van der Waals

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1}{\dfrac{\vartheta v}{v-b} - \dfrac{2c(v-b)}{v^2}} = \frac{R}{v\left(p - \dfrac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)}.$$

Nun sahen wir, dass wenigstens nach Amagat's Versuchen (S. 365) der relative Ausdehnungscoëfficient bei gleichbleibendem Drucke mit wachsender Temperatur erst zunimmt, dann abnimmt. Nach obiger Formel kann das in der That der Fall sein, denn wenn für constantes p das $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ mit wachsender Temperatur, also auch mit wachsendem Volumen zunehmen soll, muss

$$p + \frac{Rc(v-4b)}{v^3} < 0$$

sein.

Dieses besagt zunächst, dass v keinesfalls $> 4b$ sein darf, ja weil

$$p - \frac{Rc(v-2b)}{v^3}$$

positiv sein muss, darf v auch nicht grösser sein als $3b$. Ein Anwachsen des relativen Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Volumen (wachsender Temperatur) kann also höchstens so lange stattfinden, als nicht v den Werth $3b$ überschritten hat. Das Maximum tritt ein für

$$p + \frac{Rc(v-4b)}{v^3} = 0$$

und giebt

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1}{\dfrac{2c}{v^2}(3b-v)}$$

bei einer Temperatur

$$\vartheta = \frac{4bc}{v^3}(v - b).$$

Die Gleichung für v ist eine solche vom dritten Grade, hat also jedenfalls eine reelle Wurzel. Diese Wurzel soll zwischen b und $3b$ liegen, positiv ist sie jedenfalls, weil das letzte Glied der Gleichung für v negativ ist, und sie ist auch die einzige reelle Wurzel. Ihr Werth beträgt

$$v = \sqrt[3]{\frac{2bRc}{p} + \sqrt{\frac{4b^2R^2c^2}{p^2} + \frac{R^3c^3}{27p^3}}}$$
$$+ \sqrt[3]{\frac{2bRc}{p} - \sqrt{\frac{4b^2R^2c^2}{p^2} + \frac{R^3c^3}{27p^3}}}.$$

Die Beobachtungen von Amagat scheinen diese Voraussetzungen zu bestätigen, doch ist hierüber Gewissheit nicht zu erlangen, weil nicht bekannt ist, welcher Werth für b anzusetzen ist. Ist es der hier abgeleitete, so findet sich die obere Grenze für v (nämlich etwa 0,02) eingehalten, aber die untere Grenze wird unterschritten. Nimmt man den von van der Waals angegebenen, so werden beide Grenzen nicht eingehalten. Ueberhaupt kann auch danach b keine Constante sein, und wir müssen uns mit der Einsicht begnügen, dass die van der Waals'sche Gleichung ein Anwachsen und darauf folgendes Abnehmen des relativen Ausdehnungscoëfficienten mit wachsender Temperatur unter Umständen zulässt.

Auch mit wachsender Dichte soll der relative Ausdehnungscoëfficient bei constanter Temperatur erst zunehmen und dann abnehmen. Die Bedingung hierfür nach der van der Waals'schen Gleichung ist

$$\frac{\vartheta b}{(v-b)^2} - \frac{2c(v-2b)}{v^3} \gtrless 0.$$

Hiernach kann zunächst, so lange $v < 2b$ ist, der relative Ausdehnungscoëfficient, wenn man bei gleichbleibender Temperatur in Richtung fallender Drucke fortschreitet, nur wachsen. Er wächst auch noch darüber hinaus.

Ein Maximum tritt ein für

$$v^3 + \frac{8b}{\frac{b}{c}\vartheta - 2}v^2 - \frac{10b^2}{\frac{b}{c}\vartheta - 2}v + \frac{4b^3}{\frac{b}{c}\vartheta - 2} = 0.$$

Da eine reelle Wurzel sicher vorhanden ist (die beiden anderen sind imaginär), so wäre dieses Maximum mathematisch möglich, damit es auch physikalisch möglich ist, muss diese Wurzel positiv sein. Hierzu ist erforderlich, dass

$$\vartheta < 2\frac{c}{b}$$

ist. Also besteht ein solches Maximum nicht für beliebige Temperaturen, die Temperaturen dürfen vielmehr den Werth $2\frac{c}{b}$ nicht überschreiten. Da c in der van der Waals'schen Gleichung zwischen 2 und 3 liegt, so dürfte für Kohlensäure, wenn man für b den Werth von van der Waals annimmt, ϑ höchstens 2000, und wenn man den hier benutzten ansetzt, ϑ höchstens etwa 600, genauer $273 + 320^\circ$ C. sein. Amagat's Beobachtungen gehen nicht bis zu so hohen Temperaturen, soweit sie reichen, bestehen Maxima jedenfalls, wie solche die van der Waals'sche Gleichung voraussagt. Ob auch die Voraussage einer Grenze für diese Maxima den Thatsachen entspricht, lässt sich nicht prüfen. Für den absoluten Ausdehnungscoëfficienten haben wir

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{Rc(v-2b)}{v^3}}.$$

Nach Amagat verhält sich dieser aber hinsichtlich der Temperatur fast ganz so wie der relative Ausdehnungscoëfficient. Der Formel zufolge würde er mit wachsendem v bei constantem p so lange ansteigen als

$$-\frac{2Rc(v-3b)}{v^4} > 0$$

ist, wiederum also müsste $v < 3b$ sein, wie im voraufgehenden Falle. Die gleiche Hauptbedingung gilt also für beide Coëfficienten, eine weitere Bedingung besteht aber in diesem zweiten Falle nicht. Die Maxima würden eintreten für $v = 3b$, und sein

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{R}{p - \frac{Rc}{27b^2}} = \frac{2b}{\vartheta}\,\frac{1}{1 - \frac{8c}{27\vartheta b}}.$$

Sofern b eine Constante ist, müssen also die Maxima immer auf die nämliche Dichte fallen und zwar auf eine, die, wie wir noch sehen werden, auch in anderer Hinsicht von grosser Bedeutung ist, es ist die sogenannte kritische Dichte, im Falle die van der Waals'sche Formel richtig ist (s. Abschn. 51). Dürfen wir spätere Angaben voraufnehmen, so würde also die van der Waals'sche Zustandsgleichung den Satz ergeben:

Die absolute Ausdehnung eines Gases erreicht bei wachsender Temperatur immer für die nämliche Dichte ein Maximum und zwar für diejenige, welche das Gas im kritischen Zustande hat.

Auf diese sehr interessante Consequenz ist wohl noch nicht hingewiesen worden. Aus Experimenten selbst wäre zu schliessen (S. 416), dass dieses v für Kohlensäure gleich 0,00445 ist. Ungefähr stimmt das auch mit Amagat's Angaben, wenngleich diesen zufolge der

[illegible] van der Waals' [illegible]

[illegible] Form [illegible]

[illegible]

$$\frac{\frac{R}{v-b}-\frac{Rc}{\vartheta^2(v+\beta)^2}}{\left(p-\frac{Rc}{\vartheta(v+\beta)^2}\right)\frac{1}{v-b}-\frac{2Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}}.$$

Da im Zähler alle Grössen positiv sind, so nimmt dieser Zähler ab mit wachsender Temperatur, indem zugleich bei constantem Druck das Volumen wächst. Im Nenner nehmen beide Glieder mit wachsender Temperatur ab, da aber eines von dem anderen abzuziehen ist, lässt sich zunächst nichts über das Endergebniss voraussagen. Schreiben wir aber den Nenner in der Form

$$\frac{p}{v-b}+\frac{Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}\,\frac{2b+\beta-v}{v-b},$$

so sieht man, dass derselbe stets positiv ist und stetig fällt, so lange $v < 2b+\beta$ ist. Ist $v = 2b+\beta$ geworden, so wird

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta}=\frac{R}{p}\left(1+\frac{c}{4\vartheta^2(b+\beta)}\right)=\frac{b+\beta}{\vartheta}\,\frac{1+\frac{c}{4\vartheta^2(b+\beta)}}{1-\frac{c}{4\vartheta^2(b+\beta)}}.$$

Wächst v aber über $2b+\beta$ hinaus, so wird im Nenner ein Glied negativ und nun kann der Nenner mit wachsendem ϑ noch rascher abnehmen als zuvor und er kann sogar Null werden, wenn

$$p+\frac{Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}(2b+\beta-v)=0.$$

Wir werden gleich im nächsten Absatze einen Zustand kennen lernen, bei welchem die obige Gleichung nach Clausius' Theorie erfüllt [illegible] welcher nach van der Waals' [illegible]

$$p + \frac{Rc(2b - v)}{v^3} = 0$$

erfüllt ist. In diesem besonderen Zustande ist, weil der Zähler im Ausdruck für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ endlich bleibt, $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$. Die vorstehenden Gleichungen scheinen aber, da sie immer mindestens zwei Variabele enthalten, eine unendliche Reihe solcher Zustände anzuzeigen. Es ist darum von Interesse, sie näher zu untersuchen. Ich nehme dazu die einfachere van der Waals'sche, die Clausius'sche wird genau in der nämlichen Weise behandelt werden. Wir haben geordnet

$$v^3 - \frac{Rc}{p} v + \frac{2Rcb}{p} = 0.$$

Als Gleichung dritten Grades giebt sie jedenfalls eine reelle Wurzel. Entscheidend ist die Grösse

$$\frac{R^2 c^2 b^2}{p^2} - \frac{R^3 c^3}{27 p^3} = \frac{R^2 c^2}{p^2}\left(b^2 - \frac{Rc}{27 p}\right).$$

Ist p so gross, dass $b^2 - \frac{Rc}{27 p}$ positiven Werth hat

$$\left(p > \frac{Rc}{27 b^2}\right),$$

so besitzt die Gleichung zwei complexe Wurzeln und eine reelle Wurzel, und da diese letztere negativ ist, scheidet dieser Fall ganz aus. Es muss also schon

$$p \leqq \frac{Rc}{27 b^2}$$

sein, alsdann sind drei reelle Wurzeln vorhanden, von denen zwei positiv sein müssen und eine negativ ist. Letztere scheidet wieder aus. Wir hätten dann aber bei gleichem Werthe von p zwei Reihen von Werthen für v, für welche der Ausdehnungscoëfficient immer denselben unendlichen Betrag annehmen würde. An sich unmöglich dürfte ein derartiges Verhalten der Substanzen nicht sein, als unwahrscheinlich müsste es aber von vornherein erklärt werden. Sollen aber beide Reihen zusammenfallen, so müssen die beiden positiven Wurzeln gleich sein, und das giebt

$$b^2 = \frac{Rc}{27 p}$$

oder

$$p = \frac{Rc}{27 b^2}, \quad v = 3b,$$

und zufolge der Zustandsgleichung

$$\vartheta = \frac{8}{27} \frac{c}{b}.$$

Dann ist überhaupt nur ein Zustand vorhanden, in welchem $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$ ist, eben der schon früher genannte kritische.

Für die Clausius'sche Gleichung haben wir nur v mit $v + \beta$, b mit $b + \beta$ und c mit $\frac{c}{\vartheta}$ zu vertauschen, da dann die Bedingungsgleichung für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$ in die van der Waals'sche übergeht, demnach ist

$$p = \frac{R c}{27 \vartheta (b + \beta)^2}, \quad v + \beta = 3(b + \beta), \quad \vartheta^2 = \frac{8 c}{27 (b + \beta)}.$$

Wir werden diesen Gleichungen, wie gesagt, im nächsten Abschnitte wieder begegnen, erhalten haben wir sie hier aus der Bedingung, dass $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ unendlich werden kann in Verbindung mit der, dass dieses nur für eine Reihe von Zuständen geschehen könne, woraus sich fand, dass dieses überhaupt nur für einen Zustand stattfindet.

Wenn v den Werth $3b + 2\beta$ überschritten hat, ist der Nenner in dem Ausdrucke für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ wieder von Null verschieden, selbst wenn er für $v = 3b + 2\beta$ Null gewesen sein sollte. Negativ braucht er dabei keineswegs geworden zu sein und ist es auch nicht, wie man leicht einsieht, wenn man den Nenner in der Form

$$p + \frac{R c (3 b + 2 \beta - v)}{\vartheta (v + \beta)^3} - \frac{R c (b + \beta)}{\vartheta (v + \beta)^3}$$

schreibt und beachtet, dass, während das dritte Glied mit wachsendem ϑ weiter fällt, das zweite Glied zu beiden Seiten von $v = 3b + 2\beta$ noch deshalb besonders klein ist, weil eben $3b + 2\beta - v$ sehr klein ist, so dass es zu beiden Seiten aus diesem Grunde als unendlich klein angesehen werden kann. Der Werth von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für $v = 3b + 2\beta$ wird

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 2 \frac{b + \beta}{\vartheta} \frac{1 + \frac{2 c}{9 \vartheta^2 (b + \beta)}}{1 - \frac{8 c}{27 \vartheta^2 (b + \beta)}}.$$

Indessen stellt diese Formel ein Maximum nicht etwa allgemein dar, denn für $v = 3b + 2\beta$ wird

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]_p = 0$$

nur für den Fall, dass auch

$$\vartheta^2 = \frac{8c}{27(b+\beta)}$$

ist, also für den besonderen Zustand, den wir oben als kritischen bezeichnet haben. Die allgemeine Bedingung für das Maximum von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ mit Anwachsen der Temperatur, also auch des Volumens ist ziemlich verwickelt, man bekommt zunächst nach einigen Reductionen

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]_p = \frac{2cN^{-1}}{\vartheta^2(v-b)(v+\beta)^3}\left\{\vartheta\frac{3b+2\beta-v}{v+\beta}\right.$$
$$\left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)^2 - \left(2-\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}\right.$$
$$\left.\left.-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)\right\},$$

woselbst

$$N = \left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)^2$$

ist. Der dritte Factor im ersten Gliede der Klammer und ebenso der zweite im zweiten sind unter allen Umständen positiv, der erste Factor des zweiten Gliedes kann überhaupt nur positiv sein, und da auch N positiv ist, so kann $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ mit wachsendem v bei constantem p nur zunehmen, wenn $v < 3b + 2\beta$ ist, wie schon früher erwähnt. Zugleich zeigt sich, dass $v = 3b + 2\beta$ die obere Grenze ist, über die v nicht hinausgehen darf, ohne dass sofort der absolute Ausdehnungscoëfficient abnimmt. Ferner ist zu ersehen, dass ein Maximum dieses Coëfficienten für $v = 3b + 2\beta$ nur stattfindet, wenn zugleich

$$\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3} = 0,$$

der Ausdehnungscoëfficient also unendlich ist. Für alle anderen Maxima ist v kleiner als $3b + 2\beta$ und zwar hat es für jedes dieser Maxima einen besonderen Werth. Das bedeutet der van der Waals'schen Gleichung gegenüber, welche, wie wir gesehen haben, für alle Maxima denselben Werth des v verlangt hatte, eine Verbesserung, denn thatsächlich treten die Maxima bei wachsender Temperatur zu immer kleineren v auf (weil die Drucke stärker wachsen). Die Bedingung für das Maximum selbst ist

$$0 = \vartheta\frac{3b+2\beta-v}{v+\beta}\left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)^2$$
$$-\left(2-\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right).$$

Man kann aus derselben auch ableiten, ob eine untere Grenze des v besteht, unterhalb deren Maxima nicht mehr vorhanden sind. Nach einigen Transformationen findet man nämlich, dass die obige Gleichung auch übergeführt werden kann in

$$0 = -\frac{(v-b)\vartheta}{(v+\beta)}\left(\frac{c^2}{\vartheta^4(v+\beta)^4} + \frac{1}{(v-b)^2}\right) + \frac{c}{\vartheta(v-b)^2(v+\beta)^3}\left[3(\beta+v)^2 - 2(\beta+b)^2\right].$$

Da absolut das erste Glied positiv ist und ebenso der erste Factor des zweiten Gliedes, so kann die Gleichung nur erfüllt werden, wenn der zweite Factor des zweiten Gliedes gleichfalls positiv ist, somit muss sein

$$\sqrt{3}\,(\beta + v) > \sqrt{2}\,(\beta + b).$$

Diese Beziehung aber ist immer erfüllt, weil ja $v > b$ sein muss.

Wir untersuchen nun für die Clausius'sche Gleichung die Abhängigkeit des absoluten Ausdehnungscoëfficienten vom Volumen, wenn die Temperatur constant gehalten wird, der Druck also anwächst oder abnimmt.

Unendlich wird $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für denselben Zustand, für den es mit wachsendem ϑ über alles Maass hinauswächst, das gilt ebenso für die van der Waals'sche Gleichung, sonst haben wir allgemein

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]_\vartheta =$$

$$\frac{\left(\frac{2\vartheta}{(v-b)^3} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4}\right)\left(\frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right) - \left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)\left(\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{2c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)}{\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)^2}$$

Beide Factoren des zweiten Gliedes im Zähler sind positiv, positiv ist auch der zweite Factor des ersten Gliedes, somit kann $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ bei constanter Temperatur mit wachsendem Drucke zunehmen, wenn entweder

$$\frac{2\vartheta}{(v-b)^3} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4} < 0$$

ist, oder wenn diese Grösse zwar grösser als Null ist, aber das erste Glied des Zählers absolut kleiner ist als das zweite. Nun lässt sich der Zähler auch schreiben

$$\vartheta\left(\frac{1}{(v-b)^4} - \frac{2c^2}{\vartheta^4(v+\beta)^6}\right) + \frac{2c}{\vartheta(v-b)(v+\beta)^2}\left(\frac{1}{(v-b)^2} - \frac{3}{(v+\beta)^2}\right).$$

Das erste Glied ist positiv, wie leicht einzusehen, der Zeichenwechsel hängt also davon ab, ob

$$\frac{1}{(v-b)^2}-\frac{3}{(v+\beta)^2}$$

positiv oder negativ sein kann. Diese Grösse ist stets positiv, sofern

$$v<\frac{\sqrt{3}\,b+\beta}{\sqrt{3}-1}$$

ist. So lange also nimmt der absolute Ausdehnungscoëfficient bei constanter Temperatur mit abnehmendem Drucke (wachsendem Volumen) sicher zu, darüber hinaus wird er noch weiter zunehmen, dann aber abnehmen. Für Kohlensäure beträgt der Grenzwerth von v, unterhalb dessen man in Richtung des abnehmenden Druckes fortschreitend jedenfalls keine Abnahme des absoluten Ausdehnungscoëfficienten treffen soll, etwa 0,0035. Das entspricht auch Amagat's Versuchen. Bemerkenswerth ist, dass diese Grenze nicht von der Temperatur abhängt.

Setzen wir

$$1-\frac{p(v-b)}{R\vartheta}=\frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2}=\lambda,$$

so können wir die Bedingung für das Maximum schreiben

$$0=\frac{1}{2}\left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2(1+2\lambda)-\lambda(3+\lambda).$$

Hieraus folgt

$$\lambda=\frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2}=-\frac{1}{2}\left[3-\left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2\right]$$
$$\pm\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2+\frac{1}{4}\left[3-\left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2\right]^2}.$$

Die Wurzeln der Gleichung sind reell und eine dieser Wurzeln ist auch positiv, also ist die Bedingung immer erfüllbar und folglich giebt es stets ein Maximum für den absoluten Ausdehnungscoëfficienten bei constanter Temperatur und variabelem Drucke, wie das auch alle Versuche von Amagat dargethan haben. In dem Grenzfalle

$$v=\frac{\sqrt{3}\,b+\beta}{\sqrt{3}-1},$$

den wir schon kennen, ist

$$\frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2}=\frac{v+\beta}{v-b}\frac{1}{\sqrt{2}}=\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

oder

$$\frac{c}{\vartheta^2}=\frac{3}{\sqrt{2}}\frac{\sqrt{3}(b+\beta)}{\sqrt{3}-1}\text{ etwa }5(b+\beta),\ \vartheta^2=\frac{\sqrt{2}}{3}\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}(b+\beta)}c\text{ etwa }\frac{c}{5(b+\beta)}.$$

Aber ein solcher Zustand ist unmöglich, denn dann würde der Druck also

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right) = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\right)$$

negativ sein, was für Zustände, wie wir sie hier betrachten (abgesehen von Umständen, bei welchen Flächenkräfte mitwirken), keinen Sinn hat. Es giebt also keinen Zustand, bei dem das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten gerade auf den hervorgehobenen Grenzwerth von v fiele. Amagat's Versuchsreihen enthalten freilich Angaben in so tiefen Temperaturen, wie sie durch die obige Formel

$$\vartheta^2 = \frac{c}{5(b+\beta)}$$

angezeigt werden, nicht (die Temperaturen betrügen für Kohlensäure — 171° C. und weniger); soweit die Versuche reichen, ist das Volumen, wie die Formeln für das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten es verlangen, stets grösser als jener Grenzwerth.

Ehe ich nun die Prüfung der van der Waals'schen und Clausius'schen Gleichung fortsetze, und zwar für denjenigen Zustand der Gase, der hier bereits hat Erwähnung finden müssen, sind noch einige Bemerkungen zu machen, die zunächst sich allein auf die van der Waals'sche Gleichung beziehen, dann aber auf die Clausius'sche übergehen und die Betrachtungen eben jenes kritischen Zustandes vorbereiten.

Wie schon dargethan, hat van der Waals seine Gleichung aus dem Virialprincip abgeleitet. Nun giebt aber dieses Princip thatsächlich die van der Waals'sche Gleichung gar nicht in der von ihrem Erforscher gewählten Form, sondern, wie schon Lorentz gefunden hat, in der S. 367 unter 1_2) angeführten:

$$R\vartheta\left(1 + \frac{b}{v}\right) = \frac{3}{2}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v.$$

Nur indem man rechts und links durch $1 + \frac{b}{v}$ dividirt und dabei höhere Potenzen von $\frac{b}{v}$ als die erste vernachlässigt, kommt man zu der van der Waals'schen Gleichung. Letztere ist also eine Näherungsgleichung auch in dem Sinne, als bei ihrer Aufstellung Glieder fortgelassen sind, die dem Ausgangsprincip zufolge vorhanden sein müssen. Das ist aber aus zwei Gründen von Bedeutung. Erstens ist $\frac{b}{v}$ nur für grosse v, also bei geringen Drucken eine kleine Grösse. Wird das Gas mehr und mehr comprimirt, so nimmt v mehr und mehr ab und $\frac{b}{v}$ nimmt mehr und mehr zu, die Fehler, welche die Vernachlässigung

der höheren Potenzen dieser Grösse bewirkt, wachsen stetig. Sonderbar muss es nun berühren, zu sehen, dass die Näherungsgleichung der Erfahrung viel besser entspricht als die dem Princip zufolge strengere. Es genügt allein schon, wenn darauf hingewiesen wird, dass der obigen dem Virialprincip eigentlich entsprechenden van der Waals'schen Gleichung zufolge pv bei constanter Temperatur sich immer nur in einem Sinne ändern könnte, was der Erfahrung unmittelbar widerspricht. Man muss hieraus schliessen, dass durch die Vernachlässigungen der Einfluss von anderen Gliedern, die das Virialprincip in genauerer Anwendung noch ausserdem fordern würde, zum Theil neutralisirt ist. An der Sache selbst wird dadurch aber nichts geändert. Darauf muss auch des Folgenden wegen hingewiesen werden.

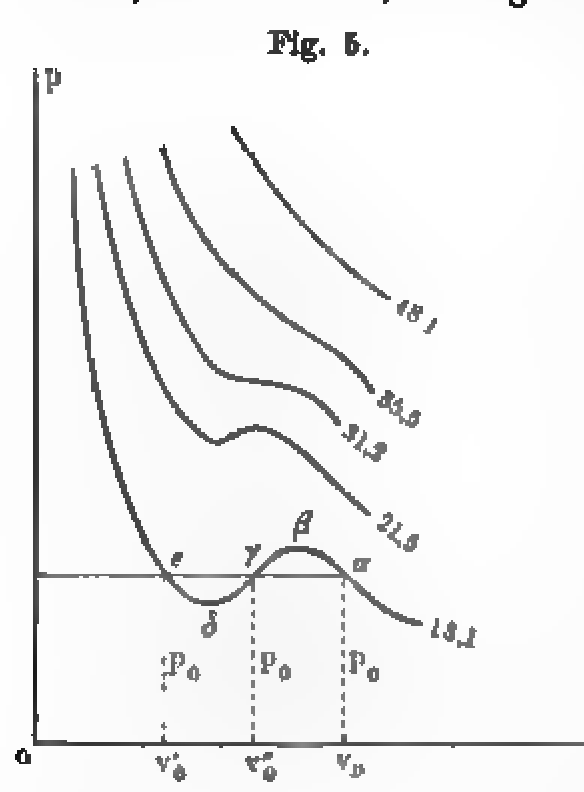
Nämlich die van der Waals'sche Gleichung ist nach v vom dritten Grade. Dazu ist sie aber nur durch die oben erwähnte Vernachlässigung geworden. Die Gleichung von van der Waals, wie sie eigentlich dem Virialprincip entspricht, ist gar nicht vom dritten Grade, sondern vom zweiten Grade nach v. Die Gleichung dritten Grades ist also wie durch einen Zufall zum Vorschein gekommen. Clausius hat in seiner Abänderung der van der Waals'schen Gleichung den dritten Grad für v beibehalten. Das Obige lehrt aber, dass diesem Umstande keineswegs eine physikalische Nothwendigkeit innewohnen muss. Es ist durchaus möglich, dass die Zustandsgleichung von anderem Grade nach v ist als vom dritten.

Nun hat man in folgender Weise geschlossen: Eine Gleichung vom dritten Grade hat immer mindestens eine reelle Wurzel, also repräsentirt die van der Waals'sche Gleichung immer mindestens einen wirklichen Zustand, und nur einen, wenn sie zufolge der betreffenden Werthe, welche p und ϑ haben, nur einen reellen Werth für v angiebt, die anderen Werthe imaginär sind. Der Zustand kann je nach dem Werthe, der für v aus der Gleichung folgt, ein flüssiger oder ein gasförmiger sein. Sind aber die Werthe von p und ϑ so geartet, dass v drei reelle Werthe hat, so kann die Substanz als Flüssigkeit wie als Gas bestehen, von den beiden äussersten Werthen von v gehört alsdann einer der Substanz im flüssigen, der andere im gasförmigen Zustande an. Aber der mittlere dritte? welchem Zustande entspricht dieser? Physikalisch keinem, weil für ihn eine physikalische Unmöglichkeit resultiren würde. So lautete die Antwort. Das gilt für die Clausius'sche Gleichung in gleicher Weise wie für die van der Waals'sche.

Um hierüber zu klareren Vorstellungen zu gelangen, stellen wir in der Fig. 5 (a. f. S.) Isothermen für die Temperaturen 13,1, 21,5, 31,2, 35,5, 48,1° C. dar, die der Leser nach Belieben als nach der van der Waals'schen oder der Clausius'schen Gleichung gezeichnet ansehen kann, da es uns auf genaue Wiedergabe hier nicht ankommt. Betrachten wir nun die Isotherme für 13,1°. Die Curve läuft von

rechts für grosse v und kleine p beginnend nach links und stellt zunächst noch den Zustand des Gases Kohlensäure bei 13,1° dar. Drückt man das Gas unter Wahrung seiner Temperatur zusammen, bis man das Volumen v_0 und den Druck p_0 (die wir später noch kennen lernen werden) erreicht hat, so beginnt das Gas sich zu verflüssigen. Die Coordinaten p_0, v_0 entsprechen dem Punkte α auf der Curve. Absolut nichts in dem Gange der Curve verräth, dass nunmehr ihre Gültigkeit eigentlich aufhört. Comprimirt man nämlich das Gas noch weiter, so tritt keine Drucksteigerung [1]) ein, sondern nur weitere Verflüssigung. Auch die Dichte des Gases bleibt immer dieselbe. Die Flüssigkeit, die nun aus der gasförmigen Kohlensäure entsteht, hat eine andere Dichte, also ein anderes specifisches Volumen, als das Gas Kohlensäure, nämlich die durch die Abscisse v_0' dargestellte, aber auch diese ist immer constant. Nur das Volumen von Dampf und Flüssigkeit zusammen ändert sich fortwährend und wird immer kleiner, jedoch lediglich, weil immer mehr Dampf in Flüssigkeit übergeht und Flüssigkeit eben eine grössere Dichte bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke hat als der Dampf. Ist alle Kohlensäure flüssig geworden, so sind wir beim Punkte ε angelangt, weil jetzt Gas nicht mehr da ist, und nun beginnt bei weiterer Compression der Druck wieder zu steigen. Also was wir eigentlich von der Isotherme haben, ist das Stück rechts von α und links von ε. Dazwischen existirt überhaupt nichts oder höchstens die gerade Linie $\alpha\,\varepsilon$, welche nichts weiter besagt, als dass während des ganzen Ueberganges der Kohlensäure aus Gas in Flüssigkeit eine Drucksteigerung nicht stattfindet, es findet auch weder für das Gas noch für die Flüssigkeit eine Dichteänderung statt. Diese geschieht nur, indem das Gas in Flüssigkeit übergeht, also eigentlich nur an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit.

Fig. 5.



Indem man jedoch mit allen Zwischenwerthen des specifischen Volumens zwischen dem Werthe für das Gas und dem für die Flüssigkeit so operirt, als ob sie im Gase thatsächlich vorhanden wären (was sie allgemein nicht sind [2]), kann man aus der Zustandsgleichung für 13,1°

[1]) Von den thatsächlich vorhandenen Abweichungen von diesem Verhalten darf abgesehen werden.

[2]) Wenigstens nicht, wenn man von Flächenkräften abstrahirt.

die zugehörigen Werthe für p ermitteln; diese sind alle von einander verschieden. Zeichnet man mit ihnen als Ordinaten und mit den v als Abscissen die Curve von α weiter, so erhält man das geschlängelte Stück α, β, γ, δ, ε. Als Isotherme existirt dieses Stück nicht, denn p bleibt ja für Gas und Flüssigkeit und v für das Gas und ebenso für die Flüssigkeit ungeändert. Dieses Curvenstück ist also rein ideell. Thatsächlich hört die Curve bei α auf und beginnt bei ε wieder. Dass auch die Constanten für die beiden Curvenstücke nicht dieselben sind, kann man aus den von van der Waals selbst nach Andrews' Beobachtungen berechneten Werthen für b ersehen. Für das Stück rechts von α, also für Kohlensäure als Gas, ist bei

$$v = 0{,}013\,764; \quad 0{,}013\,036; \quad 0{,}012\,933$$
$$b = 0{,}002\,42; \quad 0{,}002\,34; \quad 0{,}002\,39$$

im Durchschnitt der sehr gut übereinstimmenden Zahlen

$$b = 0{,}002\,38.$$

Dagegen ist für das Stück links von ε, also für Kohlensäure als Flüssigkeit, bei

$$v = 0{,}002\,264\,7; \quad 0{,}002\,223\,4; \quad 0{,}002\,182\,2; \quad 0{,}002\,093\,7; \quad 0{,}002\,052\,7$$
$$b = 0{,}001\,663; \quad 0{,}001\,643; \quad 0{,}001\,627; \quad 0{,}001\,585; \quad 0{,}001\,565$$

im Durchschnitt der wieder sehr gut übereinstimmenden Zahlen

$$b = 0{,}001\,617,$$

also erheblich kleiner als der frühere Betrag. Selbst wenn man von dem Umstande, dass in der zweiten Reihe der Werthe für b die Beträge systematisch mit abnehmendem Volumen abnehmen (was früher auch für den gasförmigen Zustand festgestellt worden ist), keine Notiz nehmen wollte, kann man doch nichts Anderes schliessen, als dass zwar die Form der Zustandsgleichung durch den Uebergang hindurch gerettet wird, dass aber die Constanten nicht erhalten bleiben, sondern im flüssigen Zustande andere sind als im gasförmigen.

Genau das Nämliche lehren die Zahlen für b, die van der Waals aus den Beobachtungen von Andrews für andere Temperaturen ableitet, immer sind für den flüssigen Zustand alle Werthe von b kleiner als für den gasförmigen, so bei $21{,}5^0$ ist $b = 0{,}00241$ im gasfömigen und 0,001 793 im flüssigen Zustande[1]).

Der Leser erkennt auch in der Isotherme für $13{,}1^0$ die drei reellen Wurzeln für v der van der Waals'schen und Clausius'schen Zustandsgleichung, sie sind für die Ordinate p_0 angegeben und bedeuten die Abscissen v_0, v_0' und die dazwischen liegende v_0''. Die beiden ersten entsprechen physikalischen Verhältnissen, die dritte v_0'' ist physikalisch nicht nachweisbar, einfach weil das ganze Curvenstück zwischen α und ε physikalisch nicht nachweisbar ist. Es deutet in dem Theile

---

[1]) l. c., S. 81.

$\beta\gamma\delta$ sogar physikalisch unmögliche Zustände an, weil in diesem Theile einem abnehmenden Drucke (die Curve fällt zur Abscissenaxe) ein abnehmendes Volumen (die Curve nähert sich der Ordinatenaxe) entsprechen würde. Wie man die Theile $\alpha\beta$ und $\delta\varepsilon$ zu deuten versucht hat, wird später erhellen. Ebenso komme ich später auf die anderen Isothermen zu sprechen.

Nun hat man von je den Hauptwerth der van der Waals'schen Entwickelungen darin gesehen, dass eine Gleichung den Zustand der flüssigen und der gasförmigen Substanzen umfassen sollte. Ist diese Bedeutung vom Standpunkte des Virialpincipes richtig? Doch nicht; die Form der Gleichung kann für beide Zustände bestehen und wird wohl auch für beide bestehen. Die sogenannten „Constanten" aber können alle oder zum Theil für den einen Zustand ganz andere sein, wie für den anderen und sind es auch thatsächlich. Das hindert nicht, dass sie ihre Werthe continuirlich ändern. Während des Ueberganges wird aber die Continuität der beiden Zustandsgleichungen durch eine Zwischengleichung vermittelt, welche nur zwei Variabele enthält. Eigentlich ist das auch der Standpunkt, auf dem van der Waals steht, denn, wenn man die Zustandsgleichungen von Gas und Flüssigkeit durch die zugehörigen Formeln selbst verbunden hat, so hat doch wohl Niemand dieser Verbindung Realität zugeschrieben. Und wer wollte — auch ganz abgesehen von dem Nachweise, der für die dem Virialprincip genau entsprechende van der Waals'sche Gleichung in ganz derselben Weise zu erbringen ist, wie für die gewöhnliche, dass nicht einmal für ein Gas die Grössen a und b immer dieselben Werthe haben können — behaupten, dass für Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Zustandsgleichung mit den nämlichen Constanten wie für Wasserdampf bestehe. Es wäre nach der Bedeutung, welche wir diesen Constanten haben zuschreiben müssen, wider alle Erwartung, wenn dem so wäre, denn kaum kann man sich den Uebergang eines Gases in eine Flüssigkeit anders als durch Anlagerung von Molekeln an Molekel vorstellen, wodurch schon die Constanten a und b sich ändern müssen. Aber eigentlich wissen wir nicht, wie dieser Uebergang zu Stande kommt, setzt man die Zustandsgleichung über diesen Uebergang hinweg, so setzt man thatsächlich nur die Zustandsgleichung des Gases fort.

49. Kritische Temperatur, kritischer Druck und kritische Dichte der Gase und Flüssigkeiten.

Andrews hat die überraschende Entdeckung gemacht, dass Gase sich in Flüssigkeiten durch Druckvermehrung nur dann überführen lassen, wenn ihre Temperatur eine gewisse für jedes Gas von seiner Beschaffenheit abhängige Höhe nicht überschreitet. Oberhalb dieser Temperatur ist ein Gas unter allen Drucken ein Gas, unterhalb der-

selben kann es in eine Flüssigkeit comprimirt werden. Man nennt diese Temperatur die **kritische Temperatur**. Hat ein Gas gerade diese kritische Temperatur und comprimirt man es, so gelangt man bei einem gewissen Drucke zu einem Zustande, bei welchem sich nicht mehr entscheiden lässt, ob man es mit einem Gase oder einer Flüssigkeit zu thun hat. Die ganze Substanz ist homogen und wenn man den Druck vermehrt, geht die ganze Substanz auf einmal in eine Flüssigkeit über. Man nennt diesen Druck, bei welchem unter der kritischen Temperatur die Substanz ebenso gut als Flüssigkeit wie als Gas angesprochen werden kann, den **kritischen Druck**. Das zugehörige specifische Volumen heisst das **kritische Volumen**. Umgekehrt kann man sagen, keine Flüssigkeit kann oberhalb der kritischen Temperatur und unterhalb der kritischen Dichte als Flüssigkeit bestehen.

Wenn man ein Gas unterhalb der kritischen Temperatur comprimirt, gelangt man zu einem Punkte, wo eine weitere Compression keine Druckvermehrung bewirkt, sondern nur noch Verflüssigung des Gases. Das specifische Volumen des Gases bleibt ungeändert, wenn auch seine Menge durch den Uebergang in eine Flüssigkeit abnimmt. Je höher die Temperatur ist, desto mehr ist das Volumenintervall eingeschränkt, für welches der Druck constant bleibt, wo also Verflüssigung eintritt. Sowie die kritische Temperatur überschritten ist, finden sich keine zwei Volumina mehr, für welche gleicher Druck bestände.

Am besten ist dieses Verhalten der Gase aus der auf S. 364 angegebenen Tabelle zu ersehen, sie gilt für Kohlensäure. Die Drucke sind in Atmosphären, die Volumina in Einheiten des Volumens bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre gemessen.

Man sieht, wie für die Temperatur 0° vom Volumen 0,01636 bis zu dem 0,00250 immer der nämliche Druck 34,4 Atmosphären geherrscht hat, das heisst während die Gasmenge durch Verflüssigung abnahm, ist der Druck constant geblieben, die Compression hat nur Verflüssigung bewirkt. Die Flüssigkeit besass zuletzt das Volumen 0,0025 und nun begann bei weiterer Compression der Druck sehr stark zu steigen. Aehnlich ist das Verhalten bei 10 und 20°, im ersten Falle ist der constante Druck 44,4, im zweiten 56,4. Der Unterschied zwischen dem Volumen des Gases unmittelbar vor der Verflüssigung und der Flüssigkeit unmittelbar nach der Verflüssigung ist im ersten Falle 0,0105, im zweiten 0,0064, also bedeutend kleiner. Bei 30° entsprechen die gleichen Drucke, 70,7, dem Volumen des Gases bezw. der Flüssigkeit 0,00578 und 428. Hier ist die Volumendifferenz nur noch 0,00150. Bei 40° und vollends den anderen Temperaturen sind gleiche Drucke nicht mehr zu finden. In der That ist die kritische Temperatur der Kohlensäure nach Amagat's Versuchen, mit denen andere ausgezeichnet stimmen, 31,35° C. Der zugehörige kritische Druck beträgt 72,9 Atmosphären, die kritische Dichte 0,464. Ich gebe hier

die kritischen Daten für einige Gase nach dem so ausgezeichneten Tabellenwerke von Landolt und Börnstein. Die Temperaturen sind Grade Celsius, die Drucke Atmosphären, die Volumina Einheiten des specifischen Volumens des betreffenden Gases bei 0° und Atmosphärendruck, die Dichten Einheiten der Dichte des Wassers von 4° C. Vielfach habe ich Mittel gebildet.

Substanz	Formel	Kritische Daten			
		Temperatur	Druck	Volumen[1])	Dichte
Aether	$C_4H_{10}O$	193,3°	37,1	0,01387	0,227
Aethylen	C_2H_4	10,8	54,9	0,00569	0,300
Alkohol	C_2H_6O	238,0	64,2	0,00713	0,288
Ammoniak	NH_3	130,5	—	—	—
Benzol	C_6H_6	289	52,6	0,00981	0,355
Brom	Br_2	302	—	0,0065	1,18
Chlor	Cl_2	145	94,8	—	—
Chloroform	$CHCl_3$	260	55	—	—
Cyan	C_2N_2	124	61,7	—	—
Kohlenoxyd	CO	— 140,3	35,7	—	—
Kohlensäure[2])	CO_2	31,2	74,0	0,00445	0,446
Sauerstoff	O_2	— 118,4	50,4	—	0,633
Schwefelkohlenstoff	CS_2	275,0	76,2	0,0093	—
Schwefelwasserstoff	H_2S	100,1	90,3	—	—
Stickoxyd	NO	— 93,5	71,2	—	—
Stickoxydul	N_2O	35,9	74	0,0048	0,41
Stickstoff	N_2	— 146,2	34	0,0046	0,42
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	376	—	—	—
Wasser	H_2O	364,4	197	—	—
Wasserstoff	H_2	— 235,0	20	—	—
Luft	—	— 140,5	39,3	—	—

Man sieht, wie stark verschieden die kritischen Daten der einzelnen Stoffe sind. Die Temperaturen, so weit sie bis jetzt bekannt sind, gehen von — 235 bis + 376, die Drucke von 20 Atmosphären bis 200 Atmosphären. Die früher als permanente Gase bezeichneten Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickoxyd, Stickstoff, Luft, Wasserstoff waren es deshalb, weil ihre kritische Temperatur so niedrig ist, dass man sie mit den damals bekannten Mitteln nicht unterschreiten konnte.

Nehmen wir ein Gas, welches über der kritischen Temperatur erhitzt ist und comprimiren es, so bleibt es ein Gas mit allen charakteristischen Eigenschaften eines solchen. Wir wollen es bis zum kritischen

[1]) Die Zahlen dieser Columnen sind äusserst unsicher.

[2]) Nach Andrews, Cailletet und Amagat, die Beobachtungen der beiden letzteren mit doppeltem Gewicht gerechnet.

Drucke comprimirt haben, es ist noch ein Gas. Nun kühlen wir es ab, sowie die kritische Temperatur erreicht ist, wissen wir schon nicht mehr, ob wir noch ein Gas vor uns haben; sowie aber diese unterschritten ist, haben wir eine Flüssigkeit vor uns. Der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand ist also ganz continuirlich.

Umgekehrt, denkt man sich eine hinlängliche Menge Flüssigkeit in einem Gefässe hermetisch eingeschlossen und erwärmt das Gefäss, so entwickeln sich Dämpfe, welche, weil sie nicht entweichen können, sich über der Flüssigkeit ansammeln und auf die Flüssigkeit drücken. Die Flüssigkeit bleibt von ihnen scharf abgegrenzt. Je mehr die Temperatur sich der kritischen nähert, desto undeutlicher wird die Begrenzung zwischen Flüssigkeit und Dampf, und wenn diese kritische Temperatur erreicht ist, ist die Begrenzung verschwunden und Flüssigkeit und Dampf haben gleiches Aussehen. Das Aussehen ist trübe und lässt darauf schliessen, dass Gas und Flüssigkeit gewissermaassen eines in dem anderen aufgelöst ist, oder dass unterschiedslos Gaspartikel und Flüssigkeitspartikel durch einander gewirbelt sind. Diese Erscheinung hat namentlich Cagniard de Latour studirt[1]).

Es giebt also beim Uebergange aus gasförmigem in flüssigen Zustand und aus flüssigem in gasförmigen Zustand nur unterhalb der kritischen Temperatur Unstetigkeiten, bei der kritischen Temperatur nicht; hier ist der Uebergang ein ganz unmerklicher und der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit ganz verschwunden. Gas und Flüssigkeit haben bei dieser kritischen Temperatur dieselbe Wärme, Dichte und denselben Druck, das bedeutet: bei dieser Temperatur fallen die Zustandsgleichungen zusammen, vorher und nachher können sie ganz aus einander gehen.

van der Waals fasst aber den Sachverhalt anders auf. Er nimmt an, dass mit denselben Constanten die Zustandsgleichung für gasförmigen und flüssigen Zustand gilt. Von den drei Volumina, welche die Gleichung für bestimmte Werthe von p und ϑ ergiebt, soll das kleinste der Flüssigkeit, das grösste dem Gase zukommen, das dazwischen liegende unrealisirbar sein. Wenn daher im kritischen Zustande Flüssigkeit und Gas gleiche specifische Volumina haben, so müssen überhaupt alle drei Volumina einander gleich sein, und folglich muss die Zustandsgleichung für kritischen Druck und kritische Temperatur drei gleiche Wurzeln für v ergeben. Nun lautet diese Gleichung

[1]) Es ist mir wohl bekannt, dass über die Bedeutung des kritischen Zustandes noch erhebliche Meinungsverschiedenheiten herrschen, da ich aber nichts Entscheidendes zu sagen habe, mag ich auch darauf nicht eingehen. Doch sei auf den Aufsatz von Stoletow hingewiesen: „Ueber den kritischen Zustand der Körper", Physikalische Revue 1892, II, S. 44. Die Darstellung im Text stimmt mit der am meisten angenommenen überein. Siehe auch Kuenen in Nr. 8 und 11 der Communications des Leydener Universitäts-Laboratoriums.

in der Form als Gleichung für v geschrieben nach van der Waals

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{R\vartheta}{p}\right) + v\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0.$$

Nennen wir also die dreifache Wurzel v', die zugehörigen Werthe von p und ϑ bezw. p', ϑ', so wäre hiernach

$$3v' = b + \frac{R\vartheta'}{p'}, \quad 3v'^2 = \frac{a}{p'}, \quad v'^3 = \frac{ab}{p'}.$$

Daraus folgt

$$v' = 3b,$$

$$p' = \frac{a}{27\,b^2},$$

$$\vartheta' = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{1}{R}$$

und

$$p'v' = \frac{3}{8}R\vartheta',$$

und es ergäbe sich der wichtige Satz: Die kinetischen Daten eines jeden Gases und jeder Flüssigkeit sind durch die Constanten der Zustandsgleichung selbst bestimmt.

Aber welche Werthe für die Grössen a und b soll man annehmen, da, wie nachgewiesen ist, diese Grössen keinesfalls constant sind? van der Waals hat für Kohlensäure als solche Grössen benutzt

$$a = 0{,}00874, \qquad b = 0{,}0023.$$

Beide Zahlen hat er aus Regnault's oben (S. 387) mitgetheilten Versuchen über Kohlensäure berechnet. Wie er zu diesen Zahlen gelangt ist, kann ich nicht sagen, ich selbst finde (S. 387 und 392)

$$a = 0{,}0124 \quad \text{und} \quad b = 0{,}00560$$

und aus Andrews' Beobachtungen (S. 389 und 392)

$$a = 0{,}0139, \qquad b = 0{,}00616,$$

Zahlen, die von einander viel weniger abweichen als von den von van der Waals berechneten. Auch Herr Sundell scheint die Richtigkeit der van der Waals'schen Zahlen anzuzweifeln [1]) und findet jedenfalls erheblich grössere Werthe als van der Waals, nämlich

$$a = 0{,}0129, \qquad b = 0{,}00525,$$

Zahlen, die mit den hier berechneten sehr gut stimmen.

Berechnet man nun mit van der Waals' Zahlen die kritischen Daten, so ergiebt sich für Kohlensäure

$$v' = 0{,}0069, \quad p' = 61{,}19; \quad \vartheta' = 305{,}5 \quad = 273^0 + 32{,}5^0\,\mathrm{C}.$$

[1]) Sur les coefficients de dilatation et de tension des gaz, Oeversigt af finska Vetenskaps-Societetens förhandlingar XL, 1899.

Die in der Tabelle auf S. 416 angegebenen entsprechenden Beobachtungsdaten zeigen, dass die Uebereinstimmung mit der Erfahrung nur hinsichtlich der kritischen Temperatur allenfalls befriedigen kann, woselbst die Differenz etwa 1° C. beträgt, dagegen ist der beobachtete kritische Druck um 12 Atmosphären grösser als der berechnete und das beobachtete kritische Volumen höchstens $^2/_3$ von dem berechneten.

Wenn man die hier aus Regnault's und Andrews' Versuchen abgeleiteten Zahlen benutzt, die wir, auch nach Sundell's Berechnungen, für richtiger annehmen müssen als die van der Waals'schen, so kommt man zu Werthen für die kritischen Daten, die der Erfahrung so sehr widersprechen, dass es unangenehm ist, sie niederzuschreiben. Es kommt beispielsweise für die kritische Temperatur — 95° heraus, während diese + 31,35 beträgt, das specifische Volumen findet sich viermal so gross wie beobachtet, der Druck nur ein Sechstel vom beobachteten. Also auch hier versagt quantitativ die van der Waals'sche Gleichung vollständig, wenn man durchaus a und b als Constanten ansehen will, aber qualitativ ist das Ergebniss, zu dem sie hinsichtlich des kritischen Zustandes geführt hat, von hohem Interesse, und fast möchte man sich darüber freuen, dass van der Waals in Folge ungenauer Wahl von Zahlen zu einem für seine Theorie günstigen Ergebniss gelangt ist, sonst hätte er diese Theorie wohl unterdrückt, und wir wären all der schönen Untersuchungen, die er und Andere an diese Theorie angeschlossen haben, verlustig gegangen.

Selbst die nur die Grösse R enthaltende Formel

$$p' v' = \frac{3}{8} R \vartheta'$$

stimmt mit der Erfahrung nicht recht. Nach van der Waals ist

$$R = 0{,}003\,686,$$

was mit der hier berechneten Zahl 0,003 691 übereinstimmt. Da nach Amagat

$$p' = 72{,}9, \qquad v' = 0{,}00425$$

ist, erhielte man aus obiger Gleichung $\vartheta' = 223{,}8$, das heisst — 49,2° statt + 31,35. Sieht man andererseits ϑ' und p' als bekannt an und berechnet v', so resultirt

$$v' = 0{,}00578.$$

Ausser der Zahl von Amagat 0,00425 finde ich für v' noch drei andere Angaben:

0,0066, 0,00428, 0,0045,

was ich nicht unerwähnt lassen durfte, weil eine davon, sie stammt von Andrews her, von der berechneten Zahl nach der entgegengesetzten Seite abweicht wie die anderen. Die Zahl von Amagat scheint mir aber sehr genau zu sein. Will man sie nicht anerkennen, so ergiebt das Mittel aller vorliegenden Bestimmungen $v' = 0{,}00491$, wovon die berechnete Zahl um 0,00087 abweicht.

Die Gleichung von Clausius in ihrer ursprünglichen Form und als Gleichung für v geschrieben lautet

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{R\vartheta}{p} - 2\beta\right) + v\left(\beta^2 - 2\beta b - \frac{R}{p\vartheta}(2\beta\vartheta^2 - c)\right)$$
$$- \left(b\beta^2 + \frac{R}{p\vartheta}(\beta^2\vartheta^2 + cb)\right) = 0.$$

Die Bedingungen für die drei gleichen Wurzeln wären hiernach

$$3v' = b + \frac{R\vartheta'}{p'} - 2\beta,$$
$$3v'^2 = \beta^2 - 2\beta b - \frac{R}{\vartheta' p'}(2\beta\vartheta'^2 - c),$$
$$v'^3 = b\beta^2 + \frac{R}{p'\vartheta'}(\beta^2\vartheta'^2 + cb),$$

woraus man ableitet

$$v' = 3b + 2\beta,\quad p' = \frac{Rc}{\sqrt{216(b+\beta)^3 c}},\quad \vartheta' = \sqrt{\frac{8c}{27(b+\beta)}}.$$

Setzt man hierin die von Clausius angenommenen Zahlen für R, b und β und für c die, den Andrews'schen Beobachtungen besser entsprechende, Zahl 597,8, so folgt

$$v' = 0{,}004483,\quad p' = 79{,}0,\quad \vartheta' = 273 + 39{,}0^0.$$

Der Werth für v' stimmt sehr genau mit dem angenommenen Mittelwerthe überein, die beiden anderen Zahlen sind aber, auch nach den Mittelwerthen aller vorhandenen Versuche, als zu gross zu bezeichnen. Mit dem von Clausius selbst angenommenen Werthe für c wäre die Uebereinstimmung, abgesehen von dem Werthe für v', erheblich besser, aber dann blieben die bedeutenden Abweichungen gegen Andrews' Versuche über den Spannungscoëfficienten bestehen. Wahrscheinlich sind die Werthe der Constanten überhaupt nicht richtig angenommen. Doch wissen wir bereits, dass die Clausius'sche Gleichung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur an sich nicht genügt. Battelli findet, wie schon bemerkt (S. 368), dass die Clausius'sche Gleichung ausgezeichnet mit der Erfahrung stimmt, wenn man ihr die Form giebt

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b} - \frac{a'\vartheta^m - a''\vartheta^n}{(v + \beta)^2},$$

wo also an Stelle der Grösse $\frac{Rc}{\vartheta}$ die $a'\vartheta^m - a''\vartheta^n$ getreten ist.

Alsdann erhält man zur Berechnung der kritischen Daten die Gleichungen

$$v' = 3b + 2\beta,\quad p' = \frac{1}{8}\frac{R\vartheta'}{v' - b},\quad \frac{a'\vartheta'^m - a''\vartheta'^n}{\vartheta'} = \frac{27}{8}R(b + \beta).$$

Für Aether leitet er aus seinen Beobachtungen über Dichte und Druck des Dampfes im Temperaturintervall — 28 und 192° C. für die Constanten in Einheiten Gramm, Centimeter, Secunde als Werthe ab

$$R = 83{,}201,\ a' = 0{,}8134,\ a'' = 24{,}38,\ m = -0{,}19302,$$
$$n = -0{,}401,\ b = 1{,}098,\ \beta = 0{,}764,$$

woraus nach ihm folgt

$$v' = 4{,}82\ \text{ccm},\quad p' = 2643{,}3\ \text{cm},\quad \vartheta' = 473{,}2,$$

während seine Versuche ergeben hatten

$$v' = 4{,}82\ \text{cm},\quad p' = 2718{,}4\ \text{cm},\quad \vartheta' = 470{,}0.$$

Für Schwefelkohlenstoff ist nach Battelli's Versuchen wiederum über Druck und Dichte bei verschiedenen Temperaturen (— 29 bis + 273° C.)

$$R = 81{,}971,\quad a' = 128632{,}4,\quad a'' = 9{,}5877,\quad m = -0{,}32021,$$
$$n = +1{,}19421,\quad b = 0{,}684,\quad \beta = 0{,}327,$$

somit

$$v' = 2{,}71\ \text{ccm},\quad p' = 5545{,}8\ \text{cm},\quad \vartheta' = 547{,}2.$$

Gefunden war

$$v' = 2{,}65\ \text{cm},\quad p' = 5538{,}0\ \text{cm},\quad \vartheta' = 546{,}05.$$

Die Uebereinstimmung ist in beiden Fällen eine sehr gute. Battelli's Aenderung an der Clausius'schen Gleichung scheint also eine Verbesserung zu bedeuten.

Noch mache ich darauf aufmerksam, dass unabhängig von dieser Aenderung und überhaupt allein bestimmt durch die Annahme über die Zustandsgleichung als Function des Volumens die Clausius'sche Gleichung ergiebt:

$$p'v' = \frac{1}{8}\,\frac{3b + 2\beta}{b + \beta}\cdot R\vartheta'.$$

Von der entsprechenden van der Waals'schen Gleichung unterscheidet sich dieses durch den Factor

$$\frac{b + \frac{2}{3}\beta}{b + \beta}.$$

Gleichungen dieser Art sehen so aus, wie die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung für ideale Gase, nur dass sie noch mit besonderem Factor behaftet sind. Nach van der Waals soll dieser Factor für alle Substanzen gleich sein und $\frac{3}{8}$ betragen, nach Clausius soll er von der Natur der Substanz abhängen und — da b und β beide positiv sein müssen — kleiner sein als $\frac{3}{8}$, und zwar um den Betrag

$$\frac{1}{8}\,\frac{\beta}{b + \beta}.$$

Für Kohlensäure wäre der Factor nach Clausius' Constanten 0.305. für Aether und Schwefelkohlenstoff, beides nach Battelli, gleich 0.322. bezw. 0,336. Sehr verschieden sind die Zahlen von einander nicht.

Wir haben bis jetzt zwei Methoden kennen gelernt, zu den Bestimmungsgrössen für den kritischen Zustand zu gelangen, die hier dargelegte der Gleichheit der Wurzeln für v und die früher angegebene. dass ein Zustand vorhanden ist, in welchem

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \infty$$

ist. Aber beide Methoden stützen sich auf die besondere Form der Zustandsgleichung von van der Waals und Clausius. Wir werden bald eine dritte Methode kennen lernen, die anscheinend allgemein gültig ist. Zur Begründung derselben betrachten wir erst die thermodynamischen Gesetze, welche man für den Uebergang einer Flüssigkeit in einen Dampf und umgekehrt eines Dampfes in eine Flüssigkeit abgeleitet hat.

50. Thermodynamik der Verdampfung und Verflüssigung.

Eine Flüssigkeit und ihr Dampf seien mit einander in Berührung, wir fragen nach den thermodynamischen Vorgängen bei der Verdampfung der Flüssigkeit und bei der Condensirung des Dampfes. M_1, U_1, S_1 seien Masse, innere Energie und Entropie des Dampfes, M_2, U_2, S_2 die der Flüssigkeit. Aenderung der Gesammtmasse finde nicht statt, also Flüssigkeit und Dampf sollen sich eines auf Kosten des anderen vermehren. Druck p und Temperatur ϑ seien in beiden Körpern gleich und die äussere Arbeit bestehe in der Ueberwindung des Druckes bei Volumenvermehrung, bezw. in der Arbeitsleistung bei Volumenverminderung. Nach Abschnitt 21 haben wir

$$\begin{aligned} M &= M_1 + M_2, \\ \delta M &= \delta M_1 + \delta M_2 = 0, \\ 1)\quad M v &= M_1 v_1 + M_2 v_2 = M_1 v_1 + (M - M_1) v_2, \\ M S &= M_1 S_1 + M_2 S_2 = M_1 S_1 + (M - M_1) S_2, \\ M U &= M_1 U_1 + M_2 U_2 = M_1 U_1 + (M - M_1) U_2, \end{aligned}$$

somit wird

$$\begin{aligned} M d U &= M_1 d U_1 + (M - M_1) d U_2 + (U_1 - U_2) d M_1, \\ 2)\quad M d S &= M_1 d S_1 + (M - M_1) d S_2 + (S_1 - S_2) d M_1, \\ M p d v &= p[M_1 d v_1 + (M - M_1) d v_2] + p(v_1 - v_2) d M_1, \end{aligned}$$

und es ist

$$3)\quad J d Q = M_1 (d U_1 + p d v_1) + (M - M_1)(d U_2 + p d v_2) + [U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2)] d M_1,$$

$$4)\quad \frac{d Q}{\vartheta} = M d S = M_1 d S_1 + (M - M_1) d S_2 + (S_1 - S_2) d M_1.$$

Nun ist aber zufolge A_1) in Abschnitt 16

5) $$J M_1 d S_1 = \frac{M_1 d U_1 + M_1 p d v_1}{\vartheta},$$

6) $$J M_2 d S_2 = \frac{(M - M_1) d U_2 + (M - M_1) p d v_2}{\vartheta}.$$

Setzen wir dieses in die Gleichung 4) ein und halten das Ergebniss mit dem der Gleichung 3) zusammen, so folgt zunächst

7) $$J(S_1 - S_2) = \frac{U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2)}{\vartheta},$$

somit

8_1) $$U_1 - J\vartheta S_1 + p v_1 = U_2 - J\vartheta S_2 + p v_2,$$

d. h.

8_2) $$\Phi_1 = \Phi_2.$$

Die thermodynamischen Potentiale Φ einer Flüssigkeit und ihres Dampfes sind einander gleich.

Stellen wir uns den Zustand jeder der beiden Substanzen als gegeben durch Druck, Volumen und Temperatur vor, so werden Φ_1 und Φ_2, jedes durch diese Variabeln bestimmt sein. Nun können wir uns mit Hülfe der Zustandsgleichung für den Dampf in Φ_1 das Volumen v_1, und mit Hülfe der für die Flüssigkeit in Φ_2 das Volumen v_2 eliminirt vorstellen, alsdann sind Φ_1 und Φ_2 nur noch Functionen von Druck und Temperatur. Wir hätten hiernach

9) $$\Phi_1 = f_1(p, \vartheta), \quad \Phi_2 = f_2(p, \vartheta)$$

und da Dampf und Flüssigkeit gleichen Druck und gleiche Temperatur besitzen sollen, giebt die Beziehung 8_2)

8_3) $$f_1(p, \vartheta) = f_2(p, \vartheta).$$

Diese Gleichung besagt, dass der Druck allein von der Temperatur abhängt. Sie heisst die Spannungsgleichung und setzt fest, unter welchem Drucke bei bestimmter Temperatur die Flüssigkeit verdampft, bezw. wie sich die Spannung des Dampfes ändert, wenn die Temperatur variirt. Stellen wir uns p und ϑ als rechtwinklige Coordinaten in einer Ebene dar, so heisst die durch obige Gleichung 8_3) gegebene Curve die Spannungscurve des betreffenden Dampfes. Wir denken sie uns stets in einem links liegenden Coordinatensystem, dessen Ordinatenaxe Axe der p, dessen Abscissenaxe Axe der ϑ ist, gezeichnet.

Die Spannungscurve ist bestimmt durch die Schnittlinie der beiden thermodynamischen Flächen

$$\Phi_1 = f_1(p, \vartheta), \qquad \Phi_2 = f_2(p, \vartheta),$$

von denen die eine den Verlauf des thermodynamischen Potentials des Dampfes (Gases), die andere die des Potentials der Flüssigkeit darstellt.

Ein Dampf (Gas) in Berührung mit seiner Flüssigkeit verhält sich also anders wie ein freies Gas. Man nennt einen Dampf, der zusammen mit seiner Flüssigkeit bestehen kann, **gesättigt**. Der Zustand gesättigter Dämpfe ist also bestimmt durch **eine** Variabele (abgesehen von Beziehungen, die Flächen betreffen), die Spannungsgleichung giebt eine der beiden anderen Variabeln, die Zustandsgleichung die dritte.

Wichtig ist, dass neben der Zustandsgleichung für Dampf und Flüssigkeit noch eine besondere Gleichung besteht, welche allgemein von der Thermodynamik vorgeschrieben wird.

In der geometrischen Darstellung der Spannungscurve genügen alle Werthe p, ϑ, welche zu Punkten auf dieser Curve gehören, der Beziehung

$$\Phi_1 = \Phi_2.$$

Wählen wir Werthe, welche Punkten der p, ϑ-Ebene gehören, die nicht auf der Curve liegen, so ist für diese die obige Gleichung nicht erfüllt. Es sei

$$p' = p + dp, \qquad \vartheta' = \vartheta + d\vartheta$$

ein solches Werthepaar, und Φ_1', Φ_2' seien die zugehörigen thermodynamischen Potentiale des Dampfes bezw. der Flüssigkeit. Dann ist

$$\Phi_1' = \Phi_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

$$\Phi_2' = \Phi_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

also wegen 8_2)

10_1) $$\Phi_1' - \Phi_2' = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_\vartheta dp + \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta.$$

Aber nach Gleichung 107) und 108) in Abschnitt 19) haben wir allgemein

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta = v, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p = -JS,$$

somit

10_2) $$\Phi_1' - \Phi_2' = (v_1 - v_2)\,dp - J(S_1 - S_2)\,d\vartheta.$$

$v_1 - v_2$ ist stets positiv oder Null, also $(v_1 - v_2)\,dp$ positiv oder negativ, je nachdem dp positiv oder negativ, d. h. p' grösser oder kleiner als p ist. Nun kann, wenn p bei gleichem ϑ vergrössert wird, der Erfahrung nach nur eine Condensation eintreten, also entspricht die Ungleichung

11_1) $$(\Phi_1' - \Phi_2')_\vartheta > 0$$

einer Condensation von Dampf zu Flüssigkeit und die

11_2) $$(\Phi_1' - \Phi_2')_\vartheta < 0$$

einer Verdampfung von Flüssigkeit. Alle Punkte, für welche $p' > p$ ist, liegen oberhalb der Spannungscurve, der Theil der Ebene oberhalb der Spannungscurve entspricht hiernach Condensationserscheinungen und enthält Potentialwerthe, welche bei gleicher Temperatur für die Flüssigkeit kleiner sind als für den Dampf. Der Theil der Ebene unterhalb der Spannungscurve entspricht der Verdampfung, dort ist das Potential der Flüssigkeit grösser als das des Dampfes [1]).

Ist sodann $d\vartheta$ positiv, so kann bei gleichbleibendem Drucke, wie gleichfalls die Erfahrung gelehrt hat, nur Verdampfung eintreten. Das Zeichen des Gliedes $J(S_1 - S_2)\,d\vartheta$ hängt aber noch von $S_1 - S_2$ ab. Ueber diese Grösse gewinnen wir in folgender Weise Aufklärung:

Aus der Gleichung 8) haben wir ersehen, dass im Zustande der Berührung eines gesättigten Dampfes mit der Flüssigkeit von den drei Variabeln p, v, ϑ nur eine willkürlich ist, die anderen aber durch diese eine bestimmt sind. Nun sind alle Variabelen, die wir überhaupt haben

$$M_1,\ M_2,\ v_1,\ v_2,\ p_1,\ p_2,\ \vartheta_1,\ \vartheta_2$$

und da $p_1 = p_2$, $\vartheta_1 = \vartheta_2$, und $M_1 + M_2 = M$ ist, so folgt [weil man v_1, v_2 aus den betreffenden Zustandsgleichungen des Dampfes und der Flüssigkeit als Functionen je von p, ϑ und dann durch 8) als Functionen je von ϑ darstellen kann], dass der Zustand der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes durch nur zwei unabhängige Variabeln bestimmt ist. Nehmen wir als solche M_1 und ϑ, so geht die Gleichung 4) über in

$$12)\quad \frac{dQ}{\vartheta} = M_1\left(\frac{\partial S_1}{\partial M_1}\,dM_1 + \frac{\partial S_1}{\partial \vartheta}\,d\vartheta\right)$$
$$+ (M - M_1)\left(\frac{\partial S_2}{\partial M_1}\,dM_1 + \frac{\partial S_2}{\partial \vartheta}\,d\vartheta\right) + (S_1 - S_2)\,dM_1.$$

Und da auch

$$13)\quad \frac{dQ}{\vartheta} = M\,dS = M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\,dM_1 + \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\,d\vartheta\right)$$

ist, so zerfällt die obige Gleichung in die beiden unabhängigen Beziehungen

$$14)\quad M\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_{M_1} = M_1\,\frac{\partial S_1}{\partial \vartheta} + (M - M_1)\,\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta}$$
$$= M_1\,\frac{\partial (S_1 - S_2)}{\partial \vartheta} + M\,\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta},$$

$$15_1)\quad M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\right)_{\vartheta} = S_1 - S_2 + M_1\,\frac{\partial S_1}{\partial M_1} + (M - M_1)\,\frac{\partial S_2}{\partial M_1}.$$

Aber S_1 und S_2, die sich auf Masseneinheiten des Dampfes, bezw. der Flüssigkeit beziehen, sind gar nicht von M_1 abhängig. Die letzte Gleichung giebt also

---

[1]) Diese Betrachtung rührt von Duhem her. Travaux et Memoires des facultés de Lille 1891. Ebenso Einiges des Nachfolgenden.

$$15_2) \qquad M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\right)_\vartheta = S_1 - S_2.$$

Zunächst folgt aus den Beziehungen 14) und 15_2)

$$16) \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial M_1 \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 S}{\partial \vartheta \partial M_1},$$

eine Gleichung, die vorhanden sein musste, wenn eben M_1 und ϑ unabhängige Variabeln sein sollten und S durch diese allein bestimmt werden kann. Ferner ist zufolge 13)

$$M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\right)_\vartheta = \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{d Q}{d M_1}\right)_\vartheta,$$

somit zufolge 15_2)

$$17) \qquad \left(\frac{d Q}{d M_1}\right)_\vartheta = \vartheta (S_1 - S_2).$$

Wir werden von allen diesen Gleichungen bald weiteren Gebrauch zu machen haben. Hier dient uns die letzte Gleichung zur Beurtheilung des Zeichens von $S_1 - S_2$ nach der Erfahrung. Nämlich

$$d M_1 \left(\frac{d Q}{d M_1}\right)_\vartheta$$

bedeutet die Wärmemenge, welche dem System zuzuführen ist, wenn die Masse des Dampfes um die Grösse $d M_1$ vermehrt werden soll. Die Erfahrung hat gelehrt, dass alle Verdampfung mit Wärmeverbrauch verbunden ist, alle Condensation mit Wärmeentwickelung, also ist

$$\left(\frac{d Q}{d M_1}\right)_\vartheta$$

und somit auch $S_1 - S_2$ positiv, wenn es sich um Verdampfung handelt, und negativ, wenn Condensation stattfindet.

Hieraus ergiebt sich weiter; es ist

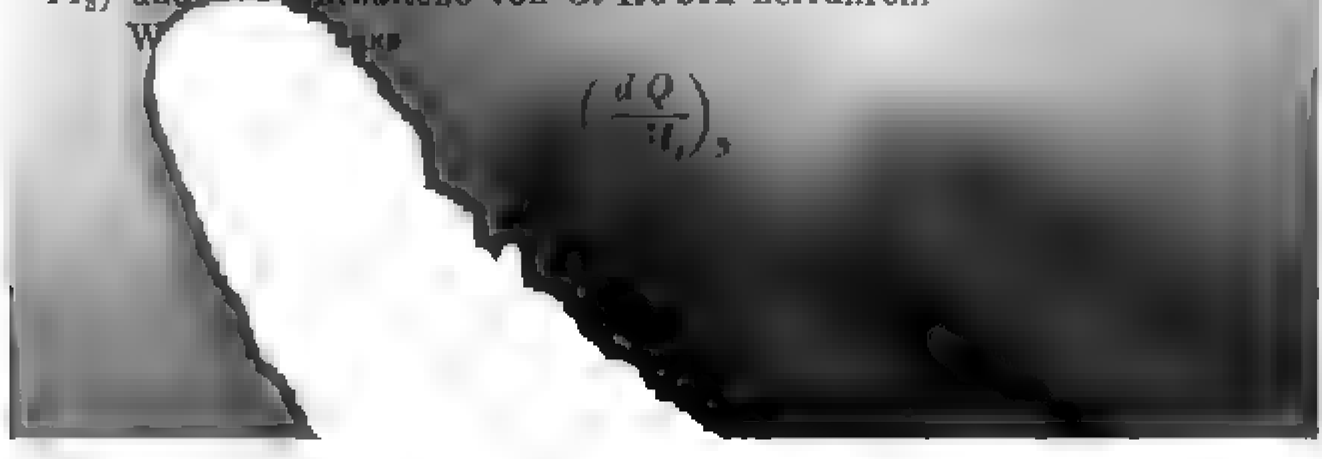
$$11_3) \qquad (\Phi_1' - \Phi_2')_p > 0$$

bei Condensation und

$$11_4) \qquad (\Phi_1' - \Phi_2')_p < 0$$

bei Verdampfung.

Alle Punkte rechts von der Spannungscurve entsprechen bei gleichem Druck Werthen des thermodynamischen Potentials, welche für den Dampf grösser sind als für die Flüssigkeit, alle links von der Spannungscurve Werthen, welche für die Flüssigkeit grösser sind als für den Dampf. Der Satz, der in den Ungleichungen 11_1), 11_2) enthalten ist, soll nach Duhem von J. Moutier, der in den Ungleichungen 11_3) und [illegible] enthaltene von G. Robin herrühren.



die Wärme bedeutet, welche erforderlich ist, um bei gleichbleibender Temperatur, also auch gleichbleibendem Drucke, eine Masseneinheit Flüssigkeit in eine Masseneinheit Dampf zu verwandeln. Man nennt diese Wärme die latente Wärme der Verdampfung oder die Verdampfungswärme, latent, weil eben keine Temperaturerhöhung dabei stattfinden soll. Bezeichnen wir diese Verdampfungswärme mit r, so ist also nach 17)

18) $$S_1 - S_2 = \frac{r}{\vartheta}.$$

Die Verdampfungswärme ist gleich der bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehenden Entropiedifferenz, multiplicirt mit der absoluten Temperatur, bei welcher die Verdampfung geschieht. Findet Verdampfung ohne Entropieänderung statt, so bedarf es hierzu keiner Wärmezufuhr, wie auch keine Wärme entwickelt wird, wenn unter gleichen Bedingungen Condensation erfolgt.

Da ferner r positiv ist, so folgt weiter:

Verdampfung ist mit einer Vergrösserung der Entropie verbunden;

und weil

$$MS = M_1(S_1 - S_2) + MS_2$$

ist, so kann also die Verdampfung nur aufhören, und es kann nur Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit eintreten, wenn die Entropie MS ihr Maximum erreicht hat, also $\delta(MS)$ gleich Null geworden ist.

Die Differentiation der Gleichung 18) ergiebt

19) $$\frac{d(S_1 - S_2)}{d\vartheta} = \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta},$$

also wird zufolge 14)

20) $$M\left(\frac{dS}{d\vartheta}\right)_{M_1} = M_1\frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta} + M\frac{dS_2}{d\vartheta}.$$

Nun ist weiter nach 13)

21) $$\vartheta\left(\frac{dS}{d\vartheta}\right)_{M_1} = \left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_{M_1}.$$

$\left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_{M_1}$ bedeutet die Wärme, welche erforderlich ist, um die Temperatur des Systems um eine Temperatureinheit zu erhöhen, während -lso auch M_2, constant bleibt. Es ist also die specifische des Systems bei constanter Dampfmenge in der -ärmung verwendet, dass, während sie zugeführt wird,

zugleich der Druck auf das System so vermehrt wird, dass immer so viel Dampf wieder in Flüssigkeit verwandelt wird, als sonst durch die Wärmezufuhr entstehen würde. Nennen wir diese besondere specifische Wärme c, so wäre

22) $$c = \vartheta \left(\frac{d S}{d \vartheta}\right)_{M_1}.$$

Ferner ist $\vartheta \left(\frac{d S_2}{d \vartheta}\right)$ die specifische Wärme der Flüssigkeit bezogen auf Masseneinheit (bei variabelem Drucke und variabeler Dichte), heisst diese c', so haben wir

23₁) $$M_1 \vartheta \frac{d \frac{r}{\vartheta}}{d \vartheta} = M(c - c')$$

oder

23₂) $$c - c' = \vartheta \frac{d \frac{r}{\vartheta}}{d \vartheta} \frac{M_1}{M}.$$

Wir können dieser Gleichung noch eine etwas andere Form verleihen. c besteht offenbar aus zwei Theilen, einem c_d, der sich auf den Dampf bezieht, und einem zweiten c_f, der der Flüssigkeit angehört. Somit ist

$$M c = M_1 c_d + M_2 c_f,$$

und es wird

$$M(c - c') = M_1 c_d + M_2 c_f - (M_1 + M_2) c' = M_1 (c_d - c') + M_2 (c_f - c').$$

Aber c_f und c' sind offenbar identische Grössen, da die Wärmezufuhr c_f unter den nämlichen Bedingungen stattfindet wie die c'. Die Gleichung 23₁) geht also über in

23₃) $$c_d - c_f = \vartheta \frac{d \frac{r}{\vartheta}}{d \vartheta} = \vartheta \frac{d(S_1 - S_2)}{d \vartheta}.$$

Bei den durch d bezeichneten Differentiationen ist zu beachten, dass auch p als Variabele anzusehen ist, indem dieses p von ϑ abhängt und nicht constant sein kann, wenn ϑ variirt.

$c_d - c_f$ ist die Differenz der specifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit bei variabelem Drucke und variabeler Dichte. Diese Differenz ist also bestimmt durch die Verdampfungswärme und die Temperatur. Da längs einer Spannungscurve die einzige Variabele ϑ ist, so kann r nur von ϑ abhängig sein (oder nur von p, oder nur von v). Also folgt: Die Differenz in der specifischen Wärme einer [illegible]keit und ihres gesättigten Dampfes ist nur abhäng[illegible] Temperatur (oder von dem Drucke oder von der [illegible] so folgt [illegible]

Die Entropiedifferenz einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes ist nur abhängig von der Temperatur (oder von dem Drucke oder der Dichte).

Nach Gleichung 7) ist

$$24_1)\qquad U_1 - U_2 = J\vartheta(S_1 - S_2) - p(v_1 - v_2),$$

also wird wegen 18)

$$24_2)\qquad U_1 - U_2 = Jr - p(v_1 - v_2)$$

oder

$$25)\qquad Jr = U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2).$$

Diese Gleichung ist nur der Ausdruck des Princips der Erhaltung der Energie für Verdampfung oder Condensation bei gleichbleibendem Drucke (oder gleichbleibender Temperatur). Zugleich lehrt sie die Aenderung der inneren Energie ermitteln.

Die nämliche Gleichung ergiebt für die Aenderung der freien Energie

$$26)\qquad F_1 - F_2 = -p(v_1 - v_2).$$

Die Aenderung der freien Energie ist also nur durch die geleistete äussere Arbeit bedingt und dieser entgegengesetzt gleich.

Aus der Gleichung 26) ergiebt sich sofort noch eine andere sehr wichtige Beziehung. Differenzirt man nämlich diese Gleichung nach ϑ, so folgt

$$\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} = -p\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right) - (v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

also für constante v

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}\right)_v - \left(\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}\right)_v = -(v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Aber es ist nach Gleichung 95) in Abschnitt 19

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS_1,\quad \left(\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS_2,$$

wodurch obige Gleichung übergeht in

$$27)\qquad J(S_1 - S_2) = (v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

und wegen 18) in

$$28)\qquad Jr = \vartheta(v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Diese Gleichung, die als Clapeyron'sche Gleichung bezeichnet wird, entspricht genau der Gleichung für die latente Wärme der Ausdehnung, nur dass hier noch der Factor $v_1 - v_2$, die Differenz zwischen ...cifischen Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit auftritt.

Da allgemein $v_1 - v_2 \geqq 0$ ist, so hängt das Zeichen von r von demjenigen von $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ ab. Diese Grösse ist aber stets positiv, denn einer Zunahme der Temperatur entspricht immer eine Zunahme der Dampfspannung, somit ist r stets positiv, wovon wir schon oben Gebrauch gemacht haben.

Endlich können wir noch zufolge 107) in Abschnitt 19 die Gleichung für r schreiben

29) $$r = -\vartheta \left(\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

somit auch

30) $$c_d - c_f = -\vartheta \left(\frac{\partial^2(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial \vartheta^2}\right)_p.$$

Gehen wir von den hier dargelegten Lehren über die innere Energie und die Zustandsgleichung der Substanzen aus, so gewinnen wir noch einen anderen explicite**n** Ausdruck für die Verdampfungswärme. Es ist nämlich bei Berücksichtigung allein der Zusammenstösse zwischen den Molekeln nach der Gleichung 2) in Abschnitt 47

$$U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - p v + \frac{2}{3} D_i \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} + U_i^{(0)},$$

$$\Phi = \frac{5}{3} R^* \vartheta - J \vartheta S + \frac{2}{3} D_i \frac{\vartheta}{v} \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} + U_i^{(0)}.$$

Setzen wir

$$\frac{2}{3} D_i = R b$$

und unterscheiden die Grössen, je nachdem sie sich auf den Dampf oder auf die Flüssigkeit beziehen, durch die Indices 1, 2, so haben wir hiernach für die Spannungsgleichung

31) $$\frac{1}{\vartheta} U_{i_1}^{(0)} + \frac{5}{3} R_1^* - J S_1 + R_1 b_1 \frac{1}{v_1} \left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{3k_1-5}{4k_1}}$$
$$= \frac{5}{3} R_2^* - J S_2 + R_2 b_2 \frac{1}{v_2} \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{3k_2-5}{4k_2}} + \frac{1}{\vartheta} U_{i_2}^{(0)}.$$

Eli[illegible] mit Hülfe der Zustandsgleichung für den Dampf das v_1 [illegible] der für die Flüssigkeit das v_2, so erhält man eine G[illegible] der ϑ und p vertreten sind, die eigentliche Spannu[illegible] wir können mit der obigen Gleichung noch ein[illegible]ehmen, die [illegible]aktischere Ergebnisse liefert. N[illegible]

$$\frac{r}{\vartheta} = S_1 - S_2,$$

also erhalten wir

32) $$Jr = \frac{5}{3}(R_1^* - R_2^*)\vartheta + \left(R_1 b_1 \left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - R_2 b_2 \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right) + U_{i_1}^{(0)} - U_{i_2}^{(0)},$$

eine Gleichung für die Verdampfungswärme als Function der Temperatur und der specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit. Die Verdampfungswärme muss sich also aus den Constanten der Zustandsgleichungen und den Constanten der Energie berechnen lassen.

Wir fahren zunächst noch in unseren thermodynamischen Betrachtungen fort.

Wir denken uns die thermodynamischen Flächen $\Phi_1 = f_1(p, \vartheta)$ und $\Phi_2 = f_2(p, \vartheta)$ gezeichnet, indem wir als Coordinaten der einzelnen Punkte der Flächen die Φ_1, p, ϑ bezw. Φ_2, p, ϑ wählen. Da der Erfahrung nach zu jedem Variabelenpaar ein und nur ein thermodynamisches Potential besteht, so bilden die beiden Flächen

$$(p, \vartheta, \Phi_1), \qquad (p, \vartheta, \Phi_2)$$

je nur eine Schale. Die Durchschnitte der Flächen mit Ebenen parallel zu den Coordinaten-Ebenen geben isopotentielle, isothermische und isopiestische Curven. Wenn wir auch die Form dieser Curven nicht kennen, so vermögen wir doch wenigstens anzugeben, wie die eine oder andere zu den Axen liegt. Nach Gleichung 108) in Abschnitt 19 ist

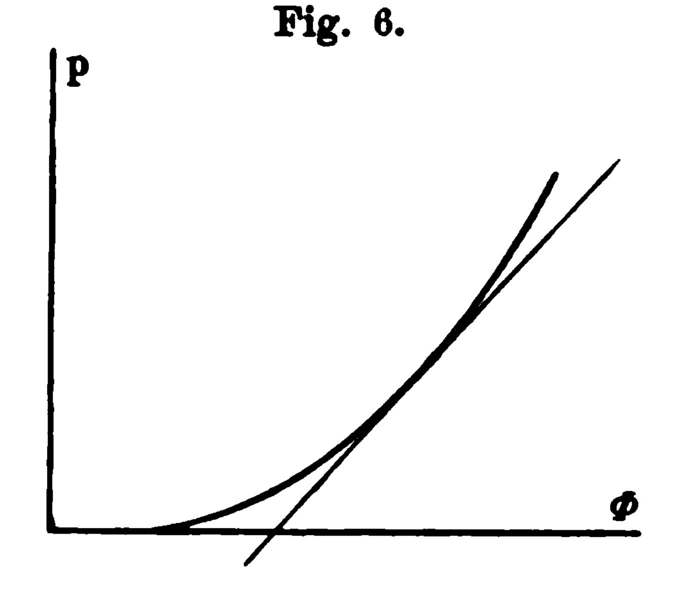


Fig. 6.

33) $$v_1 = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right)_\vartheta, \quad v_2 = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_\vartheta$$

und da v selbstverständlich positiv ist, muss es auch $\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_p$ sein, also wächst Φ mit p und nimmt Φ mit p ab, d. h. alle isothermischen Schnittlinien wenden ihre convexe Seite der Axe der Φ, ihre concave der der p zu. Da ferner, wenigstens bei Gasen, v unendlich ist für $p = 0$, so müssen diese isothermischen Schnittlinien wenigstens bei Gasen die Φ-Axe berühren, wie es ungefähr in der Fig. 6 dargestellt ist. Anders verhalten sich die isopiestischen Linien, für diese haben wir nach 107) Abschnitt 19

34) $$JS_1 = -\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta}\right)_p, \quad JS_2 = -\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta}\right)_p.$$

Da S stets positiv ist, müssen $\partial \Phi$ und $\partial \vartheta$ entgegengesetzte Werthe
lie Linien wenden beiden Axen ihre convexe Seite zu.

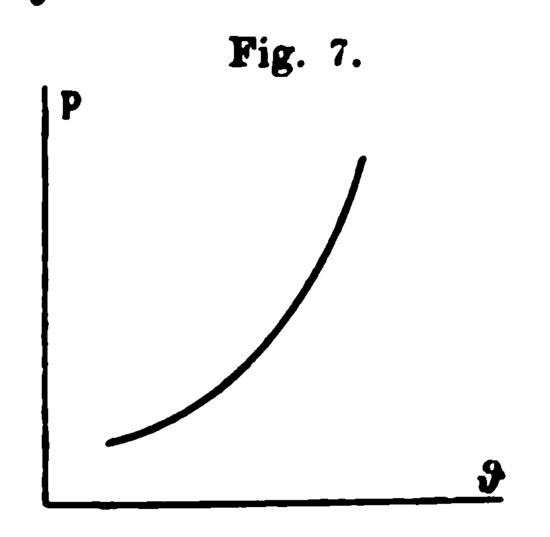
Fassen wir das System von Dampf und Flüssigkeit zusammen auf, so ist für beide Substanzen zusammen das thermodynamische Potential

$$\Phi = \frac{M_1}{M}\,\Phi_1 + \frac{M_2}{M}\,\Phi_2. \tag{35}$$

Es besteht also aus zwei Schalen, einer, welche dem Dampf entspricht, einer zweiten für die Flüssigkeit. In der Durchschnittslinie haben wir $\Phi_1 = \Phi_2$.

Die Durchschnittslinie ist die Spannungscurve des gesättigten Dampfes. Die Curve ist an sich keine äquipotentielle Linie, sondern nur in sofern, als in jedem ihrer Punkte einer Masseneinheit des Dampfes das gleiche Potential zukommt, wie einer Masseneinheit der Flüssigkeit. Im Uebrigen kann sie irgend eine doppelt gekrümmte Linie sein. Nimmt man jedoch die zu jedem Punkte dieser Linie gehörigen Werthe von p, ϑ und trägt sie als besondere Coordinaten in einem p, ϑ-Blatte ein, so bildet die so gezeichnete Curve ebenfalls die Spannungscurve und ist natürlich eben. Wir können daher auch sagen: die Spannungscurve eines gesättigten Dampfes ist die Projection der Schnittlinie der Potentialflächen des Dampfes und der Flüssigkeit auf das Druck-Temperaturblatt. Da der Erfahrung nach p mit ϑ wächst, $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ positiv ist, so kehrt die Spannungscurve ihre convexe Seite der ϑ-Axe, ihre concave der p-Axe zu, wie in Fig. 7 gezeichnet ist.

Fig. 7.



Das ist die Darstellung, welche Herr Duhem gewählt hat[1]) und die mir mannigfache Vorzüge zu haben scheint; von Gibbs rührt eine andere her. Wir haben sie für homogene Körper bereits in Abschnitt 20 kennen gelernt.

Um Alles innerhalb des Rahmens dieses Buches möglichst vollständig zu erwähnen, ist noch Folgendes zu bemerken.

Wir haben vorhin gesehen, dass mit jeder Verdampfung ein Anwachsen der Entropie vor sich geht. Ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit kann erst eintreten, wenn die Entropie ein Maximum erreicht hat, also $\delta (MS) = 0$ ist. Dieses wollen wir benutzen, um noch zu beweisen, was wir bisher angenommen haben, dass Druck und Temperatur in Dampf und Flüssigkeit dieselben sein müssen. Da ein Gleichgewicht selbstverständlich nicht bestehen kann, wenn der Dampf, wie er sich entwickelt, auch entfernt wird, oder durch Vorschieben eines Widerstandes sich ins Unbegrenzte dehnen kann, so müssen wir Flüssigkeit und Dampf in einer unausdehnbaren Hülle ein-

[1]) l. c.

geschlossen denken. Das Gleichgewicht, das wir suchen, soll ein von selbst eintretendes sein, wir führen also dem Systeme auch keine Wärme zu, dann muss auch die innere Energie des Systems unbeeinflusst bleiben.

Wir haben, wie früher (S. 422)

36₁) $$M\delta S = M_1 \delta S_1 + (M - M_1)\delta S_2 + (S_1 - S_2)\delta M_1.$$

Aber zunächst ist

$$JM_1 \delta S_1 = \frac{M_1 \delta U_1 + M_1 p_1 \delta v_1}{\vartheta_1},$$

$$JM_2 \delta S_2 = \frac{M_2 \delta U_2 + M_2 p_2 \delta v_2}{\vartheta_2},$$

somit

36₂) $$JM\delta S = \frac{M_1 \delta U_1 + M_1 p_1 \delta v_1}{\vartheta_1} + \frac{M_2 \delta U_2 + M_2 p_2 \delta v_2}{\vartheta_2} + J(S_1 - S_2)\delta M_1.$$

Darin haben wir die Beziehungen zwischen δU_1, δU_2 und zwischen δv_1, δv_2 zu beachten. Es ist

$$0 = M_1 \delta U_1 + M_2 \delta U_2 + U_1 \delta M_1 + U_2 \delta M_2$$

oder

$$0 = M_1 \delta U_1 + M_2 \delta U_2 + (U_1 - U_2)\delta M_1,$$

also

$$M_2 \delta U_2 = - M_1 \delta U_1 - (U_1 - U_2)\delta M_1.$$

Ebenso

$$M_2 \delta v_2 = - M_1 \delta v_1 - (v_1 - v_2)\delta M_1.$$

Die Bedingung $\delta M S = 0$ ergiebt hiernach

37) $$0 = \left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_2}\right) M_1 \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{\vartheta_1} - \frac{p_2}{\vartheta_2}\right) M_1 \delta v_1 + \left(J(S_1 - S_2) - \frac{U_1 - U_2}{\vartheta_2} - \frac{p_2(v_1 - v_2)}{\vartheta_2}\right)\delta M_1.$$

Da die nunmehr vorhandenen Variationen alle von einander unabhängig sind, so müssen ihre Factoren einzeln Null sein, also

38) $$\frac{1}{\vartheta_1} = \frac{1}{\vartheta_2}, \quad \frac{p_1}{\vartheta_1} = \frac{p_2}{\vartheta_2},$$
$$J(S_1 - S_2) = \frac{U_1 - U_2}{\vartheta_2} + \frac{p_2(v_1 - v_2)}{\vartheta_2}.$$

Die ersten beiden Gleichungen sagen die Gleichheit von Temperatur und Druck voraus, die dritte Gleichung stimmt in Folge der beiden ersten Gleichungen mit der Gleichung 24₁) überein.

Die Aenderung der Entropie bei dem Uebergange aus dem Flüssigkeitszustande in den dampfförmigen haben wir uns stetig zu denken, wie rasch sie auch geschehen mag. Daher ist auch

$$39_1)\qquad J(S_1 - S_2) = \int_2^1 \frac{dU + p\,dv}{\vartheta}.$$

Darin ist nun ϑ constant, somit

$$39_2)\qquad J(S_1 - S_2) = \frac{U_1 - U_2}{\vartheta} + \frac{1}{\vartheta}\int_{v_2}^{v_1} p\,dv.$$

Die Vergleichung mit Gleichung 24_1) ergiebt somit

$$40)\qquad \int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p(v_1 - v_2).$$

Der Satz, der zugleich von Clausius und **Maxwell** aufgestellt ist, besagt, dass, wie auch der Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand geschehen möge, die ihm entsprechende äussere Arbeit immer die nämliche ist, ganz so wie die Energie- und Entropieänderung immer die nämliche ist. Der Weg, auf dem dies Endergebniss (eine gewisse Menge Dampf und eine gewisse Menge Flüssigkeit von gleichem Druck und gleicher Temperatur) erreicht wird, ist gleichgültig.

Herr Thiesen hat diesen wichtigen Satz weiter entwickelt und gezeigt, wie man ihn in Formen bringen kann, die eine, wenn auch zunächst nur angenäherte, Berechnung der Dampfspannungscurve ermöglichen würden[1]), nachdem er zu gleichem Zwecke in der ursprünglichen Form, jedoch unter Zuhülfenahme der Zustandsgleichung von Clausius, van der Waals, Planck und Anderen verwendet worden ist (Abschnitt 52).

Weiter gehe ich auf diese thermodynamischen Betrachtungen nicht ein, die nöthigen Gleichungen sind ohnedies vollständig gegeben. Nur genauer ausgeführt muss noch Einzelnes werden.

51. Isothermische Verdampfungs- und Grenzcurven bei der Verdampfung. Bedingungen für den kritischen Zustand.

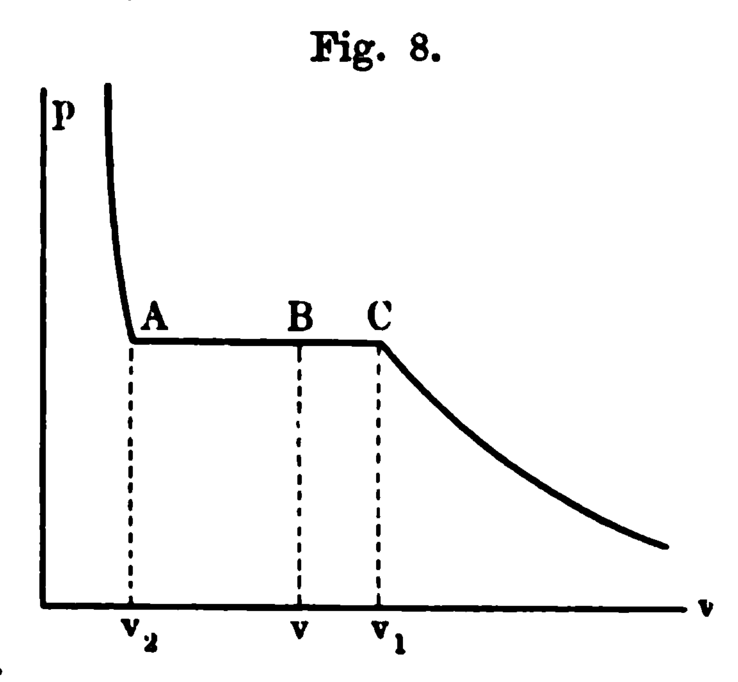
Da, wie eben noch genau bewiesen ist, Flüssigkeit und gesättigter Dampf gleichen Druck und gleiche Temperatur haben, und da ferner dieser Druck und diese Temperatur während der Condensation des Dampfes zur Flüssigkeit oder während der Verdampfung der Flüssigkeit beide ungeändert bleiben, so besteht die isothermische Zustandsgleichung eines Systems aus einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf aus

---

[1]) Ueber die Dampfspannungscurve. Zeitschr. für comprimirte und flüssige Gase 1897. Nr. 1.

drei Theilen, einem, der die Zustandsgleichung der Flüssigkeit ergiebt, einem, der der Zustandsgleichung des Dampfes entspricht, und einem, der beide verbindet. Dieser letztere Theil ist nach den thermodynamischen Principien eine gerade Linie. Das Ganze entspricht also etwa der Fig. 8. Längs dem geraden Theile geschieht der Uebergang des Volumens $M v_2$ der Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand, bis es, wenn alle Flüssigkeit verdampft ist, den Werth $M v_1$ erreicht hat. Für jeden Punkt B dazwischen ist das Gesammtvolumen von Flüssigkeit und Dampf

Fig. 8.



$$M v = M_1 v_1 + M_2 v_2.$$

Nennen wir das Massenverhältniss zwischen Dampf und Flüssigkeit x, setzen also

41₁) $$x = \frac{M_1}{M_2},$$

so wird wegen $M = M_1 + M_2$

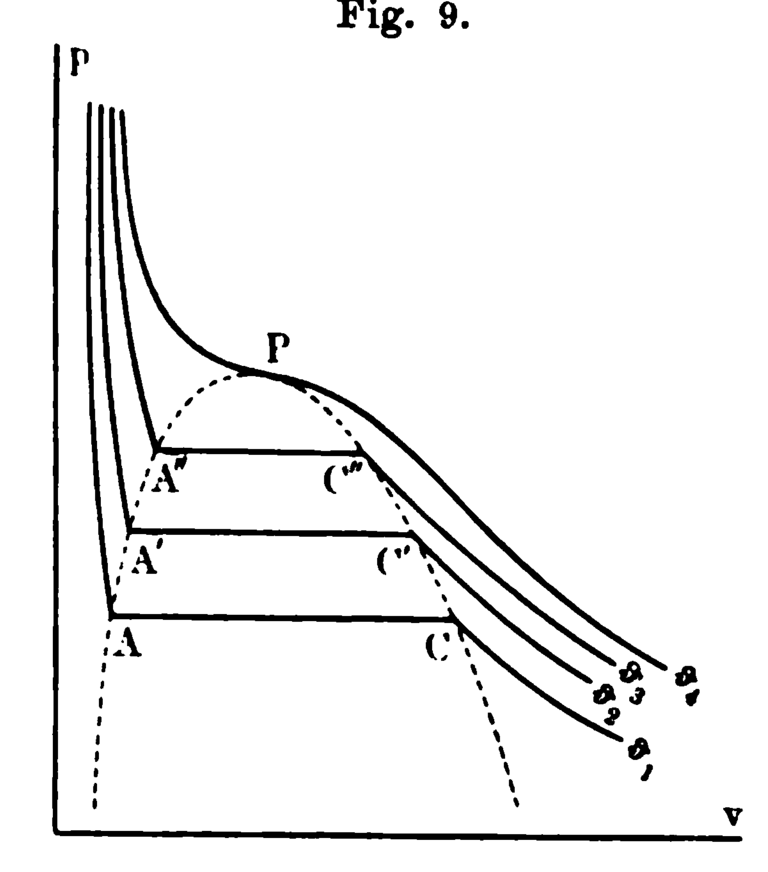
41₂) $$x = \frac{v - v_2}{v_1 - v}$$

oder wie aus der Figur sofort erhellt

41₃) $$x = \frac{AB}{BC}.$$

Das Massenverhältniss zwischen Dampf und Flüssigkeit in jedem Punkte der geraden Isotherme wird also dargestellt durch das Verhältniss der Strecken, in welche dieser Punkt die gerade Isotherme theilt.

Fig. 9.



Zeichnen wir Isothermen, welche verschiedenen Temperaturen entsprechen, wachsend, wenn wir sie von unten nach oben zählen, so erhalten wir ein System solcher Isothermen mit geraden Strecken, wie in Fig. 9. Jede gerade Strecke wird durch zwei Punkte begrenzt, deren linker dem Flüssigkeitszustande angehört, während der rechte dem gasförmigen zuzuordnen ist. Der Erfahrung nach wird die gerade Strecke mit wachsender Temperatur immer kürzer (S. 364). Schliesslich schrumpft sie ganz zusammen. Verbinden wir alle Punkte auf

den geraden Strecken, die zu gleichem x gehören, so erhalten wir eine Curve, die als Curve gleicher Verdampfung bezeichnet werden kann.

Wichtiger sind folgende Curven: Verbinden wir nämlich die auf einander folgenden linken Enden der geraden Strecken und ebenso die rechten durch je einen Curvenzug, so ergeben sich zwei Curven, eine $A, A' A'' \ldots$ links, eine $C, C', C'' \ldots$ rechts, die oben im Punkte P zusammentreffen. Der eine Ast stellt die Aenderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit im Zustande der Verdampfung mit wachsender Temperatur (wachsendem Drucke), der andere die entsprechende Aenderung für den entstehenden Dampf dar. Beide Aenderungen kommen sich entgegen. Da nun zusammengehörige Punkte der beiden Curven immer durch gerade Linien verbunden sind, welche der v-Axe parallel sind, und die Punkte, in welche die beiden Curven zuletzt sich treffen, und welche zusammenfallen, auch zusammengehörig sind, so folgt, dass die beiden Curven im Treffpunkte zu einer Curve, welche die Grenzcurve heisst (warum, wird bald einleuchten), verschmelzen und dass sie dort der Volumenaxe parallel verlaufen.

Dieser Punkt ist kein anderer als der kritische Punkt. Genauer lässt sich das Vorstehende in folgender Weise darthun. Alle Punkte der Grenzcurve betreffen Zustände, in denen gesättigter, und nur gesättigter Dampf im Entstehen oder im Verschwinden begriffen ist. Gehen wir von einem Punkte zum anderen über, indem wir die Temperatur ϑ um $d\vartheta$ ändern, so ändern sich p und v um $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta$, $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta$ in der Weise, dass der neue Punkt wiederum dem Zustande gesättigten Dampfes entspricht und es ist

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}.$$

Nun ist zwar $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ unter allen Umständen endlich, aber wenn der kritische Zustand erreicht ist, so kann bei weiterer Temperaturerhöhung Sättigung nur durch unendliche Compression erzielt werden, wie klein auch diese Temperaturerhöhung sein mag, das heisst einer unendlich kleinen Aenderung von ϑ entspricht, soll Sättigung erhalten bleiben, eine endliche Aenderung von v. Daraus folgt, dass absolut genommen im kritischen Zustande $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ unendlich gross sein muss. Und dabei bedeutet dieser Differentialquotient diejenige Aenderung des Volumens im Verhältniss zur Temperatursteigerung, welche eintritt, ohne dass dabei der Dampf aufhört, gesättigt zu sein. Es ist also kein gewöhnlicher Ausdehnungscoëfficient, sondern ein solcher unter der Bedingung der Erhaltung der Sättigung, also nicht einer bei constantem

Druck, wie der gewöhnliche Ausdehnungscoëfficient, sondern gerade bei veränderlichem Druck, indem dieser Druck, mag es sich um die Ausdehnung der Flüssigkeit oder des Dampfes handeln, so variiren muss, dass, wenn Dampf entsteht, er gesättigt ist, und wenn Dampf verschwindet, er gleichfalls gesättigt und nur gesättigt (nicht übersättigt) ist.

Wird diese Bedingung der Erhaltung der Sättigung nicht beachtet, so bleibt es unverständlich, wie $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für Dampf und Flüssigkeit entgegengesetzte Zeichen haben kann, da doch im Allgemeinen bei allen Substanzen v sich in dem gleichen Sinne mit ϑ ändert. Aber hier handelt sichs eben um Aenderung von v mit ϑ unter besonderen Bedingungen und während zufolge dieser Bedingungen für die Flüssigkeit v mit wachsender Temperatur ständig zunimmt, also $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ positiv ist, nimmt v für ihren gesättigten Dampf (das heisst für den Dampf, wie er bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Druck jedesmal gesättigt ist) mit wachsender Temperatur ständig ab. Die Reihe der Volumina der Flüssigkeit giebt mit wachsender Temperatur, wobei zugleich der Druck entsprechend der Spannungscurve wächst, wachsende Zahlen, weil der Einfluss der Temperatur den des Druckes bei Flüssigkeiten überwiegt. Die der Volumina der zugehörigen gesättigten Dämpfe giebt dagegen fallende Zahlen (s. S. 448, das Beispiel der Kohlensäure und ihrer gesättigten Dämpfe), indem der wachsende Druck den Dampf stärker comprimirt als die Temperatur ihn ausdehnt. Es ist $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ auf dem linken Aste der Grenzcurven positiv, auf dem rechten Aste dagegen negativ, und im kritischen Punkte, wo die beiden Aeste zusammentreffen, findet der Uebergang statt, und zwar wie angegeben durch ∞.

Also haben wir im kritischen Punkte der Grenzcurve

42) $$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{v_1 = v_2} = \infty,$$

p und v sind dabei Coordinaten der Punkte der Grenzcurve.

In demselben kritischen Punkte stösst aber auch die kritische Isotherme der Flüssigkeit mit derjenigen des Gases zusammen. Vermehren wir bei constant gehaltener Temperatur p über den kritischen Druck hinaus, so haben wir eine Flüssigkeit vor uns, vermindern wir p unter den kritischen Druck, so erscheint ein Gas.

Nun ist für alle geraden Isothermenstücke

$$(\partial p)_\vartheta = 0,$$

also für sie, weil ∂v niemals ∞ sein kann, auch

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0.$$

Da nun die beiden kritischen Isothermen, wo sie zusammenstossen, der letzten geraden Isotherme entsprechen, so hat man auch für sie an der kritischen Stelle

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Indessen, wie man sieht, nicht ganz aus demselben Grunde, aus welchem die gleich aussehende Gleichung bei der Grenzcurve im höchsten Punkte besteht. Bei dieser resultirt sie aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{v_1 = v_2} = \infty$$

und lautet eigentlich

$$\left(\frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Wenn man also die Beziehung

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

aus der Grenzcurve ableitet, so darf man ϑ nicht als constant ansehen.

Bei der Isotherme dagegen ist die obige Form

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0,$$

die einzige, die ihr zukommt, weil sie aus der Beziehung

$$(\partial p)_\vartheta = 0$$

resultirt, wenn auch die Bedingung der Erhaltung der Sättigung bei ihr gleicher Weise besteht. Will man auch für die Isotherme eine Gleichung von der Form

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$$

bilden, so ist das zulässig, man bleibt aber nicht auf der besonderen Isotherme, sondern geht von ihr zur benachbarten und zwar wie früher in der Art, dass der Sättigungszustand erhalten bleibt. Wiederum darf dabei der Druck nicht als constant angesehen werden, wiederum ist dieses $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ nicht identisch mit dem gewöhnlichen Ausdehnungscoëfficienten $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ des Dampfes oder der Flüssigkeit, sondern davon verschieden, wie etwa der adiabatische Ausdehnungscoëfficient von dem isopiestischen verschieden ist. Ich muss dieses so scharf betonen, weil die nicht genügende Auseinanderhaltung dieser Grössen einige Forscher zu einem meines Erachtens nicht genügend begründeten Schluss geführt hat, auf den ich noch später zu sprechen kommen werde. Weiter

müssen aber der Erfahrung zufolge, weil $\frac{\partial p}{\partial v}$ für Gase wie für Flüssigkeiten stets negativ ist, alle Isothermenstücke beiden Axen die convexe Seite zukehren, folglich muss der Treffpunkt der beiden hervorgehobenen Isothermen ein Inflexionspunkt sein, das heisst, für ihn müssen wir ausserdem noch haben [1])

43) $$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Hiernach ist der kritische Punkt auf der kritischen Isotherme bestimmt durch die drei Gleichungen [1]):

44) $$v_1 = v_2, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta = 0.$$

Ausserdem ist

$$\vartheta_1 = \vartheta_2, \qquad p_1 = p_2,$$

wie auf jeder Verdampfungsisotherme. Die drei Gleichungen

$$v_1 = v_2, \qquad p_1 = p_2, \qquad \vartheta_1 = \vartheta_2$$

besagen nichts weiter, als dass dieselben kritischen Daten, welche dem Gase zugehören, auch für die Flüssigkeit maassgebend sind. Zur Bestimmung der kritischen Daten aber haben wir die beiden Formeln

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Diese nun gelten für jedes Ende der beiden kritischen Isothermen des Dampfes und der Flüssigkeit. Mit je einer Gleichung für eine der kritischen Isothermen zusammen bestimmen sie die drei kritischen Daten und da die zwei Werthsysteme, die wir so für diese Daten erhalten, dieselben sein müssen, so folgt, dass die Enden der beiden Isothermen im kritischen Punkte nicht bloss zusammentreffen, sondern daselbst auch untrennbar verschmelzen. In diesem Punkte und dessen unmittelbarer Umgebung zu beiden Seiten sind also allerdings die beiden Isothermen eins, so dass daselbst die eine Isotherme genau in die andere einbiegt. Aber daraus folgt noch nicht, dass auch darüber hinaus die beiden Isothermen mit einander verschmolzen sind, sie können sich später nach ganz verschiedenen Richtungen fortsetzen, ebenso wie die beiden Grenzcurven. Aus den thermodynamischen Erwägungen wenigstens kann das nicht erwiesen werden. Indessen sieht man, dass überhaupt der Nachweis der Existenz der Bedingungsgleichungen 44) für den kritischen Punkt kein genügender ist. Er setzt voraus, dass die beiden kritischen Isothermen im kritischen Punkte die Grenzcurven berühren und dort auch gewissermaassen die gerade Isotherme enthalten. Ist das der Fall, so müssen $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$

[1]) Der Satz soll nach Duhem von Sarrau herrühren.

für diese Isothermen verschwinden. Ist das aber nicht der Fall, indem die beiden kritischen Isothermen im kritischen Punkte, wenn auch unter sehr flachem Winkel zusammentreffen, so würden wir nur schliessen können, dass im kritischen Punkte selbst ein Uebergang von der einen Isotherme [illegible] andere geschieht. Noch mehr Zweifel an der genauen [illegible] der beiden Bedingungsgleichungen entstehen dadurch, dass, wie Regnault, Herwig, Battelli und Andere bemerkt haben, die geraden Isot[illegible] [illegible] parallel der [illegible]-Axe laufen, das heisst, dass [illegible] wo [illegible] Condensation stattfindet, der Druck nicht gleich [illegible]. Ist das, wie Battelli [illegible] vermuthet, [illegible] Natur des Dampfes selbst begründet, so wäre auf den geraden [illegible] und wir hätten also auch den Er[illegible]

[illegible]

[illegible] Höchstens die Gleichung

[illegible]

[illegible] Isothermen, wenn sie auch nicht [illegible] gerade Linien bleiben. [illegible] der Gleichung [illegible] = [illegible] hätte dann seine Be[illegible] gegenwärtigen Bearbeitung nicht [illegible] Natur nimmt, nament[illegible] Phasenveränderungen [illegible]

[illegible] gemildert

[illegible] gültig ist, denn [illegible] die für jede der [illegible] = [illegible] ist und diese [illegible] Dampf gesättigt ist [illegible] überhaupt zulässig ist.

[illegible] Formel nicht [illegible] lässt und vermag [illegible]

[illegible]

nackt auf die Zustandsgleichung an, so setzt man voraus, dass letztere für gewisse Werthsysteme Sättigungszustände angeben kann, also im kritischen Zustande mit der geraden Verdampfungs-Isotherme so vollständig zusammenfällt, dass man sie von ihr zu beiden Seiten des kritischen Punktes gar nicht trennen kann, also eigentlich, was erst erwiesen werden soll. Kurz, man kommt aus den Bedenken gar nicht heraus und kann sich nur darauf berufen, dass wir Zustandsgleichungen anzugeben in der Lage sind, welche bei Anwendung der Bedingungen unter 44) zu Werthen für die kritischen Daten führen, die den Beobachtungen nahezu entsprechen, woraus wir schliessen, dass diese Bedingungen, wenn sie auch nicht als nothwendig erwiesen werden können, ja, wenn sogar zu vermuthen steht, dass sie, streng genommen, überhaupt nicht bestehen, doch angenähert richtig jedenfalls sind. Das heisst, die Erfahrung widerspricht ihnen nicht unmittelbar.

In der van der Waals'schen Zustandsgleichung führt die Gleichsetzung der drei Wurzeln für das Volumen (S. 418) im kritischen Zustande zu den nämlichen Beziehungen, welche die Bedingungsgleichungen unter 44) nach dieser Gleichung ergeben würden. Dabei kommt freilich die erste dieser Bedingungsgleichungen nicht in Betracht, sie ist durch die beiden anderen und die Zustandsgleichung mit erfüllt. Die Gleichungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

geben nämlich den Werth für $v' = 3b$ und

$$\vartheta' = \frac{8a}{27Rb};$$

setzt man diese Werthe in die Zustandsgleichung ein, so resultirt der Werth von

$$p' = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2},$$

also folgen ganz dieselben Gleichungen, die wir früher durch Gleichsetzung der drei Wurzeln erhalten haben. Die Gleichheit dieser drei Wurzeln ist also eine nothwendige Folge der beiden Bedingungsgleichungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Gleiches gilt selbstverständlich von der Clausius'schen Gleichung und ihren Verallgemeinerungen. Mit der van der Waals'schen Gleichung dagegen, wie sie dem Virialprincipe nach eigentlich lauten sollte (S. 367), sind alle drei Bedingungsgleichungen unter 44) nicht verträglich, nur zwei von den drei Gleichungen können zusammen bestehen.

Eine wichtige Folge darf aber nicht verschwiegen werden. Sind die sogenannten „Constanten" der Zustandsgleichung eigentlich nicht

Constanten — was beispielsweise für die „Constanten" a. b der van der Waals'schen Gleichung erwiesen worden ist —, so darf man aus den Werthen, die man unter Benutzung der Gleichungen 44) für sie erhält, nicht auf ihre Werthe für andere Zustände schliessen, denn diese Gleichungen haben nur Sinn für kurze Strecken der kritischen Isotherme zu beiden Seiten des kritischen Zustandes, nicht weiter weder rechts noch links, weil eben die Bedingung der Sättigung nicht beachtet ist. Alles dieses muss erwähnt werden, damit man nicht mehr verlangt, als bei den gegenwärtigen Kenntnissen geleistet werden kann. Wir würden weiter sein, wenn das experimentelle Material trotz seiner Massenhaftigkeit nicht gar so mangelhaft wäre.

Nachdem wir erkannt haben, dass die Grenzcurve bis zur kritischen Isotherme ansteigt und darüber hinaus gerade Verdampfungsstrecken nicht vorhanden sind, wird auch die Bedeutung des Namens[1]), der dieser Curve beigelegt ist, klar. Sie theilt das p, v-Blatt in zwei Theile, einen, den sie einfasst und welcher alle Punkte enthält, welche dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande entsprechen, einen zweiten, den sie ausschliesst, und in welchem die Punkte entweder nur dem flüssigen oder nur dem gasförmigen Zustande entsprechen. Sie grenzt die Gebiete des gleichzeitigen und des getrennten Bestehens der beiden Aggregatzustände gegen einander ab.

Es ist bis jetzt immer angenommen worden, dass eine Flüssigkeit, sobald sie unter dem Drucke, der auf ihr lastet, die zufolge der Spannungsgleichung erforderliche Temperatur hat, auch sofort zu verdampfen beginnt; und weiter, dass ein Dampf, sobald er gesättigt ist, bei jeder Druckvermehrung, die nicht mit Wärmezuführung verbunden ist, sofort in Flüssigkeit überzugehen anhebt. Das ist nun, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht immer der Fall, vielmehr kann einerseits eine Flüssigkeit unter höherer Temperatur, als dem Drucke entspricht, noch Flüssigkeit bleiben und ebenso ein gesättigter Dampf unter höherem Drucke, als seiner Temperatur zukommt, noch als Dampf bestehen. Man spricht von überhitzten Flüssigkeiten und übersättigten Dämpfen. Der zum Schaden unserer Wissenschaft so jung verstorbene Robert Helmholtz hat die Bedingungen hierfür eingehend studirt. Eine der wichtigsten ist Reinheit und Staubfreiheit des Raumes, in dem die Substanzen sich befinden, und der Substanzen selbst. Ebenso wichtig ist Glätte der Gefässwände, welche die Substanzen einschliessen.

Es waren wohl mit diese Erscheinungen, welche James Thomson veranlasst haben, an Stelle der geraden Verdampfungsisothermen die gewellte Strecke zu setzen. Berechtigung hierzu gab ihm die aus der Thermodynamik gewonnene Einsicht, dass insbesondere die äussere Arbeit bei der Verdampfung von dem Wege, auf dem die Verdampfung

---

[1]) Er soll übrigens von Zeuner herrühren.

geschieht, unabhängig ist (S. 434). Diese Arbeit $\int p\,dv$ ist nach Gleichung 40) im voraufgehenden Abschnitte nur abhängig von den Endabscissen und ganz unabhängig von dem Integrationswege. Soweit dieser also durch die gerade Isotherme angezeigt wird, konnte letztere in der That auch durch eine gewellte Linie ersetzt werden. Dabei war jedoch zu beachten, dass, da der Werth dieser Arbeit, nämlich $p(v_1 - v_2)$, zahlenmässig dem Rechteck gleich ist, welches von der geraden Isotherme, der v-Axe und den beiden einander gleichen Ordinaten der geraden Isotherme eingeschlossen wird, die gewellte Linie so lief, dass sie über der geraden Isotherme ebenso viel von dem Blatt ausschnitt wie unter der Isotherme. Die Linie konnte dann immer noch beliebig viele Wellen erhalten. James Thomson zeichnete sie mit zwei Wellen und erhielt so die in Fig. 5 dargestellte Form, welche bei gewisser Wahl der Constanten a, b auch aus der van der Waals'schen Gleichung folgt. Darin hat man oft eine Bestätigung aus der Thermodynamik für die van der Waals'sche Gleichung gesehen. Sehr mit Unrecht, denn die Thermodynamik vermag schon deshalb nichts über die Form der gewellten Strecke vorauszusagen, weil diese Form in ihren Gleichungen gar keine Rolle spielt. Wohl aber kann man umgekehrt Vieles aus der Thermodynamik anführen, was zu Gunsten der geraden Isotherme spricht. Ja, wären die oben bezeichneten Erscheinungen überhitzter Flüssigkeiten und übersättigter Dämpfe und noch einige andere nicht, so könnte der Gedanke von James Thomson, die gerade Isotherme durch eine gewellte zu ersetzen, nur als ein sehr unglücklicher bezeichnet werden. So aber lässt er sich dazu verwenden, um wenigstens in den physikalisch möglichen Theilen der gewellten Linie in den Theilen $\alpha\beta$ und $\delta\varepsilon$ Isothermen (wenngleich noch in keiner Weise geprüfte) für den übersättigten Dampf bezw. die überhitzte Flüssigkeit zu sehen [1]).

Verfolgen wir den kritischen Zustand weiter, so ergiebt sich, weil dabei $v_1 = v_2$ ist, nach Gleichung 40)

45) $$\int p\,dv = 0.$$

Im kritischen Zustande bedingen Verdampfung und Verflüssigung weder Arbeitsleistung noch Arbeitsverlust.

Zur Ableitung von Formeln für den kritischen Zustand kann dieser Satz nicht benutzt werden, weil er zu Identitäten führt.

Ferner wegen 28)

46) $$r = 0.$$

Im kritischen Zustande erfordert die Verdampfung

---

[1]) Neuerdings wird von mehreren Seiten behauptet, dass auch der Theil $\beta\gamma\delta$ physikalisch realisirbar ist, wenn Flächenkräfte hinzugenommen werden. Das ist möglich, dann muss aber die ganze Theorie umgearbeitet werden, auch in der Thermodynamik.

keine Wärmezufuhr und bedingt die Verflüssigung keinen Wärmegewinn.

Die Gleichungen 27), 26), 25) und 23,) ergeben dann:

Im kritischen Zustande haben Flüssigkeit und Dampf gleiche Entropie, gleiche freie Energie, gleiche innere Energie und gleiche specifische Wärme.

Kurz, man sieht, im kritischen Zustande ist es nicht leicht, einen Unterschied zwischen dem flüssigen und gasförmigen Theile anzugeben, da alle Merkmale, die sonst zur Trennung herangezogen werden können, versagen. Im kritischen Zustande kann anscheinend ein Gas als Flüssigkeit und eine Flüssigkeit als Gas beansprucht werden. Wann beginnt also eine Flüssigkeit eine wirkliche Flüssigkeit zu sein, und wann ein Gas wirklich ein Gas? Nach Besprechung einiger Vorschläge zur definirenden Beantwortung dieser Frage schlägt Herr Thiesen folgende Fassung vor[1]):

Eine Substanz ist als flüssig oder gasig zu bezeichnen, je nachdem ihre Dichte grösser oder kleiner ist als die kritische Dichte.

Aber was ist eine Substanz, wenn sie gerade die kritische Dichte hat? Ist sie flüssig oder gasig? Den uns am meisten interessirenden Fall umfasst die Definition nicht. Eine solche Definition ist eigentlich auch ziemlich unfruchtbar. Die unterscheidenden Merkmale fehlen im kritischen Zustande und wachsen nach beiden Seiten an, und zwar bis zu einer bestimmten Höhe so rasch, dass man schon sehr bald nicht in Zweifel ist, was man vor sich hat.

Der folgende Satz scheint selbstverständlich.

Die Dampfspannungscurve endet oder beginnt physikalisch im kritischen Punkte.

Einen weiteren, für das Folgende sehr wichtigen Satz erhalten wir aus der Betrachtung der specifischen Wärmen im kritischen Zustande. Wir haben diese für den Dampf mit c_d, für die Flüssigkeit mit c_f bezeichnet. Es gelten diese Grössen ihrer Definition nach für variabelen Druck, indem während der Wärmezuführung der Sättigungszustand erhalten bleiben soll. Nach der allgemeinen Definition der specifischen Wärme hätten wir hiernach

$$47_1)\qquad c_d = \vartheta \frac{d S_1}{d\vartheta} = \vartheta \left(\frac{\partial S_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial S_1}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right),$$

$$48_1)\qquad c_f = \vartheta \frac{d S_2}{d\vartheta} = \vartheta \left(\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta} + \frac{\partial S_2}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right),$$

also zufolge 34) in Abschnitt 50

---

[1]) In dem sehr lesenswerthen Aufsatze: Wann werden Gase flüssig? Zeitschrift für comprimirte und flüssige Luft 1897, Nr. 5.

$$47_2)\quad c_d = -\frac{\vartheta}{J}\frac{d}{d\vartheta}\left[\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta}\right)_p\right] = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \vartheta \partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right),$$

$$48_2)\quad c_f = -\frac{\vartheta}{J}\frac{d}{d\vartheta}\left[\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta}\right)_p\right] = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \vartheta \partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right).$$

Aber wir haben nach 108) in Abschnitt 19

$$v_1 = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right)_\vartheta, \qquad v_2 = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_\vartheta,$$

somit

$$47_3)\quad c_d = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right),$$

$$48_3)\quad c_f = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right).$$

Nun haben wir gesehen, dass im kritischen Zustande $\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}$ sowohl wie $\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}$, unter der gerade hier maassgebenden Bedingung gebildet, dass der Sättigungszustand erhalten bleiben soll, unendlich gross werden, also ergiebt sich:

Im kritischen Zustande sind die specifischen Wärmen c_d, c_f, welche unter Erhaltung des Zustandes allein zur Erwärmung erforderlich sind, unendlich gross.

Das bedeutet eigentlich, im kritischen Zustande kann eine Flüssigkeit nicht erhalten bleiben, wenn ihr Wärme zugeführt und ein Gas nicht, wenn ihm Wärme entzogen wird. Im ersten Falle wandelt sich die Substanz sofort in ein Gas um, im zweiten sofort in eine Flüssigkeit. In beiden Fällen ist also der gesättigte Dampf verschwunden, also der vorgeschriebenen Bedingung nicht genügt.

Ich will gleich hier das Missverständniss aufhellen, auf welches S. 438 hingewiesen ist. Von manchen Forschern wird die Behauptung aufgestellt, der obige Satz gelte auch für die gewöhnliche specifische Wärme bei constantem Drucke. Es wird dabei so geschlossen. Zufolge Gleichung 61) in Abschnitt 16 ist

$$c_p = c_v + \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Nun ist c_v, wie leicht zu ersehen, stets endlich und da $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ im kritischen Zustande unendlich ist, muss c_p unendlich sein. Aber hier fehlt jeder Nachweis, dass dieses $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$, welches für constanten Druck gilt, mit der oben in gleicher Weise bezeichneten Grösse identisch ist. Das kann kaum der Fall sein, denn diese letztere Grösse bezieht sich auf den constanten Sättigungszustand, muss also für variabelen

Druck gerechnet werden. Die Grössen c_d und c_f gehen in hinlänglicher Entfernung vom kritischen Zustande in das c_p für das Gas bezw. das c_p für die Flüssigkeit über, aber sie sind nicht diesen c_p im kritischen Zustande gleich, sondern von diesen durchaus verschieden. Es wäre sonst auch gar nicht zu verstehen, wie z. B. eines von ihnen — wie bald gezeigt werden wird — negativ sein kann. Die gewöhnliche specifische Wärme bei constantem Drucke, wie gross sie auch im kritischen Zustande sein mag (und sie ist in diesem Zustande in der That sehr gross), braucht in diesem Zustande doch nicht unendlich gross zu sein [1]). Folglich ist auch das Verhältniss

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

im kritischen Zustande nicht nothwendig unendlich gross.

Darauf, dass $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ nach der van der Waals'schen Gleichung und nach der Clausius'schen im kritischen Zustande unendlich gross sein soll (S. 406) und deshalb auch c_p und k im gleichen Zustande unendlich gross sein müssen, darf man sich nicht berufen, denn das sind eben besondere Gleichungen, die allgemein gültig nicht sind und nicht sein können. Die wirkliche Zustandsgleichung mag für die Grösse $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ einen endlichen Werth geben.

Auch darauf sich zu berufen, ist nicht zulässig, dass ja im kritischen Zustande

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

sein soll, also doch $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$, welches gleich

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \Big/ \frac{\partial p}{\partial v}$$

ist, gleich ∞ sein müsse. Denn erstens ist die Richtigkeit jener Bedingungsgleichung, wie wir sahen, sehr anfechtbar, und zweitens gilt sie für den gesättigten Zustand, also durchaus nicht überhaupt für eine Isotherme, sondern nur sofern diese mit einer geraden Condensationsisotherme zusammenfällt.

Das aber scheint aus Allem, was wir bis jetzt über das Verhalten der Gase wissen, zu folgen, dass die specifische Wärme für constanten Druck und ebenfalls ihr Verhältniss zu der specifischen Wärme für constantes Volumen im kritischen Zustande den grössten Werth erreichen, den diese Grössen überhaupt je erlangen, wenn sie auch nicht

[1]) Diesen Standpunkt vertritt, wie ich sehe, auch Herr **Duhem** (l. c. p. 90), dessen oft citirten Aufsatz ich nicht anders als meisterhaft bezeichnen kann.

nothwendig unendlich gross werden. Man hat also

$$49)\qquad \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial k}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

52. Spannung, Dichte, Verdampfungswärme und specifische Wärme der Flüssigkeiten und Dämpfe.

Zur Klarstellung der dargelegten Theorie führe ich einige Zahlenergebnisse an.

Wegen der praktischen Bedeutung hat das grösste Interesse die Bestimmung der Spannungscurven der Dämpfe erweckt. In dieser Beziehung haben wir für manche Dämpfe, so namentlich für Wasserdampf, sehr ausgedehnte Versuchsreihen. Es ist nicht Aufgabe dieses Buches, Untersuchungsmethoden zu beschreiben und Ergebnisse in Tabellen vorzuführen. Ich theile deshalb nur einige Zahlen mit, weil sie zur Verdeutlichung der Verhältnisse diensam sind. Im Allgemeinen steigt die Spannkraft der Dämpfe sehr rasch mit wachsenden Temperaturen. Nach Regnault, dessen Bestimmungen in dieser Hinsicht mit denen von Magnus sehr genau zusammen kommen, haben wir für die Spannkraft des Wasserdampfes die nachfolgenden Zahlenwerthe:

Temperatur °C.	Spannkraft mm	Temperatur °C.	Spannkraft mm	Temperatur °C.	Spannkraft mm
— 30	0,386	10	9,165	110	1075,37
— 20	0,927	20	17,391	120	1491,28
— 10	2,093	30	31,548	130	2030,28
0	4,600	40	54,906	140	2717,63
		50	91,982	150	3581,23
		60	148,791	160	4651,62
		70	233,093	170	5961,66
		80	354,643	180	7546,39
		90	525,392	190	9442,70
		100	760,000	200	1 1688,96

Ich schliesse hier gleich die für noch höhere Temperaturen von Cailletet und Colardeau[1]) erhaltenen Zahlen an:

Temperatur °C.	Spannkraft Atm.	Temperatur °C.	Spannkraft Atm.
200	15,3[2])	300	86,2
225	25,1	325	121,6
250	39,2	350	167,5
275	59,4	375	200,5.

[1]) Physikalische Revue, Bd. I, S. 21. — [2]) Regnault 15,38 Atmosphären.

Man sieht, wie beschleunigt die Spannkraft mit wachsender Temperatur in die Höhe geht. Für die 30 Grade von — 30 bis 0° wächst sie nur um 4,214 mm, dagegen für die von 70 bis 100° um 526,907 mm, also um mehr als das 100fache, für die von 170 bis 200° gar um mehr als das 1000fache, vollends über 300° um mehr als das 10000fache.

Bei anderen Dämpfen wächst die Spannkraft noch stärker mit der Temperatur, so von 0 bis 100° bei Alkohol um 1682,1, bei Holzgeist um 2378,3, bei Schwefelkohlenstoff um 3197,5, bei Aether gar um 4767,3 mm, letzteres ist mehr als das Sechsfache des Anwachsens bei Wasserdampf. Selbstverständlich stehen auf der anderen Seite Substanzen mit weit geringeren Spannkräften, so Quecksilberdampf mit einer Spannkraft von 0,015 mm bei 0°, 0,21 mm bei 100°, 18,25 mm bei 200°, 242,15 mm bei 300°, 1587,96 mm bei 400°, 6520,25 mm bei 500° u. s. f., so dass Quecksilberdampf erst bei 470° etwa die Spannkraft hat, welche Aether schon bei 100° aufweist.

Für Kohlensäure giebt Amagat folgende Tabelle [1]):

Temperatur °C.	Spannung Atm.	Dichte Flüssigk.	Dichte Dampf	Temperatur °C.	Spannung Atm.	Dichte Flüssigk.	Dichte Dampf
0	34,3	0,914	0,096	18	53,8	0,786	0,176
1	35,2	910	099	19	55,0	776	183
2	36,1	906	103	20	56,3	766	190
3	37,0	900	106	21	57,6	755	199
4	38,0	894	110	22	59,0	743	208
5	39,0	888	114	23	60,4	731	217
6	40,0	882	117	24	61,8	717	228
7	41,0	876	121	25	63,3	703	240
8	42,0	869	125	26	64,7	688	252
9	43,1	863	129	27	66,2	671	266
10	44,2	856	133	28	67,7	653	282
11	45,3	848	137	29	69,2	630	303
12	46,4	841	142	30	70,7	598	334
13	47,5	831	147	30,5	71,5	574	356
14	48,7	822	152	31	72,3	536	392
15	50,0	814	158	31,25	72,8	497	422
16	51,2	806	164	31,35	72,9	464	464
17	52,4	796	170				

Die beiden ersten Spalten geben den Verlauf der Spannungscurve, die beiden letzten zusammen mit der zweiten den der Grenzcurve. Amagat hat auch diese Curve gezeichnet und mit anderen in Bd. II, S. 36 der Physikalischen Revue veröffentlicht. Man sieht, dass die

[1]) l. c., S. 158.

Spannungscurve fast geradlinig mit geringer Convexität zur Temperaturaxe aufsteigt. Der linke Ast der Grenzcurve steigt steil und stetig sich von der Druckaxe, der er die convexe Seite zuwendet, entfernend zur Höhe, der rechte geht sanft geneigt die convexe Seite nach beiden Axen gerichtet empor. Die Aeste vereinigen sich in einem breiten Gipfel im kritischen Punkte.

Für Sauerstoff giebt von Wroblewski

bei	— 123,7	— 129,8	— 135,8	— 141,58	— 143,85	— 145,89° C.
die Spannkraft. . .	43,5	35,28	28,40	20,63	18,61	16,37 mm,

für Stickstoff

bei	— 147	— 150,1	— 153,24	— 157,67	— 160,06° C.
die Spannkraft	30,90	25,93	21,46	15,46	14,07 mm.

Diese Zahlen sind wohl zu verstehen und von den Drucken, deren es bedarf, die Gase zu verflüssigen, zu trennen. Nachdem Sauerstoff durch Compression verflüssigt ist, entwickeln seine Dämpfe bei — 123,7° eine Spannkraft von 43,5 mm. Die 16,37 mm Spannkraft des Sauerstoffdampfes bei — 145,89° sind ebenso zu deuten, wie die gleiche Spannkraft des Wasserdampfes bei + 19,5° u. s. f.

Die Thatsache, dass verschiedene Dämpfe für gleiche Temperaturen so verschiedene Spannkräfte aufweisen, pflegt man auch so auszudrücken, dass verschiedene Flüssigkeiten bei gleichem Drucke, als welchen man den normalen Atmosphärendruck wählt, verschiedene Siedetemperatur haben. Bei je höherer Temperatur eine Flüssigkeit siedet, um so geringer ist die Dampfspannung unter sonst gleichen Umständen.

Es ist oft versucht worden, die Spannkräfte der Dämpfe in Beziehung zu einander zu setzen. Dalton stellte das nach ihm benannte Gesetz auf, dass die Spannkräfte der Dämpfe in gleichen Abständen von den Siedetemperaturen ihrer Flüssigkeiten einander gleich sein sollten. Der Alkohol siedet bei etwa 78,4°, d. h. die Spannkraft seines Dampfes ist dann 760 mm, das Wasser erst bei 100°, Wasserdampf bei 90° und Alkoholdampf bei 68,4° sollen also nach Dalton gleiche Spannung haben. Ungefähr stimmt das auch in diesem Falle, allgemein jedoch nicht. Ich werde hierauf im nächsten Abschnitte eingehen.

Zur analytischen Darstellung der Spannung der Dämpfe als Function der Temperatur hat man sich früher einer Formel von Biot bedient und bedient sich deren noch jetzt. Man setzt

$$\log p = a + b\alpha^{\vartheta} + c\beta^{\vartheta},$$

woselbst a, b, c, α, β aus den Beobachtungen zu ermittelnde Constanten bedeuten. Diese Formel, welche theoretisch nicht zu begründen ist,

hat sich in der Anwendung ganz gut bewährt, doch freilich nicht über bestimmte Intervalle hinaus.

Aus gewissen theoretischen Erwägungen heraus hat Bertrand eine einfachere Formel ermittelt [1]), nämlich

$$p = P \frac{\vartheta^{\alpha}}{(\vartheta + a)^{\beta}}.$$

Nach Cailletet und Colardeau [2]) sind für Wasserdampf die Constanten dieser Formel

$$\log P = 14{,}00527, \quad a = 127, \quad \alpha = 57{,}074, \quad \beta = 59{,}572.$$

Es kommen also ungeheure Zahlen in Anwendung. Die Formel stimmt mit den Erfahrungen sehr gut überein. Ihre Differenzen gegen die erwähnten Beobachtungen sind

bei	100	125	150	175	200	225	250	275	300°
	0	0	—0,2	—0,4	—0,5	—0,5	—0,3	—0,3	0

325	350	375°
+0,4	+0,3	0.

Die Uebereinstimmung würde eine noch grössere sein, wenn zur Berechnung der Constanten alle Beobachtungen benutzt worden wären, was, wie die Differenzreihe erkennen lässt, nicht der Fall gewesen ist.

Die Thermodynamik bietet die Mittel, rationelle Formeln für die Spannungscurve auch aus der Zustandsgleichung abzuleiten. Nämlich wir sahen, dass die Dampfspannung und die specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit zu einander in der Beziehung standen:

$$p(v_1 - v_2) = \int_{v_2}^{v_1} p\,dv.$$

Zugleich haben wir bemerkt, dass der Weg, auf dem die Integration bewirkt wird, ganz gleichgültig ist. Nehmen wir als solchen Weg die Isotherme, die zu derjenigen Temperatur ϑ gehört, welcher der Dampfdruck p entspricht, so können wir p aus der betreffenden Zustandsgleichung als Function von v und diesem ϑ ableiten und in das Integral einsetzen. Bei der Integration ist dann nur v als Variabele zu betrachten. Das Resultat ist hiernach eine Formel

$$p(v_1 - v_2) = f(v_1, v_2, \vartheta).$$

Sind nun die Zustandsgleichungen für den Dampf und für die Flüssigkeit

$$\varphi_1(p, v_1, \vartheta) = 0, \quad \varphi_2(p, v_2, \vartheta) = 0,$$

so berechnen wir aus diesen v_1 und v_2 als Functionen von p, ϑ. Setzen

[1]) Thermodynamique, Cap. IX.

[2]) Physikalische Revue I, S. 21.

wir das in die obige Formel ein, so folgt eine Gleichung

$$\psi(p, \vartheta) = 0,$$

welche eben die Spannungsformel ist.

Ich will dieses Verfahren an der Clausius'schen Formel erklären, und zwar in der von Clausius selbst vorgenommenen Erweiterung[1]). Demnach ist nach Gleichung 5) in Abschnitt 46

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - R\frac{a'\vartheta^{-n} - b'}{(v+\beta)^2}\vartheta.$$

Also wird

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = R\vartheta\left[\int_{v_2}^{v_1}\frac{dv}{v-b} - (a'\vartheta^{-n} - b')\int_{v_2}^{v_1}\frac{dv}{(v+\beta)^2}\right]$$

$$= R\vartheta\left[\log\frac{v_1-b}{v_2-b} + (a'\vartheta^{-n} - b')\left(\frac{1}{v_1+\beta} - \frac{1}{v_2+\beta}\right)\right].$$

Nach der obigen Regel haben wir also v_1 und v_2 zu eliminiren aus den drei Gleichungen

$$\frac{p}{R\vartheta}(v_1 - v_2) = \log\frac{v_1-b}{v_2-b} + (a'\vartheta^{-n} - b')\left(\frac{1}{v_1+\beta} - \frac{1}{v_2+\beta}\right),$$

$$\frac{p}{R\vartheta} = \frac{1}{v_1-b} - (a'\vartheta^{-n} - b')\frac{1}{(v_1+\beta)^2},$$

$$\frac{p}{R\vartheta} = \frac{1}{v_2-b} - (a'\vartheta^{-n} - b')\frac{1}{(v_2+\beta)^2}$$

und würden dann die Spannungsgleichung erhalten. Ohne Weiteres ist diese Elimination nicht möglich. Clausius hat gezeigt, wie man mit Hülfe von Näherungsrechnungen doch zu jeder Temperatur die zugehörige Spannung zu ermitteln vermag.

Thiesen hat eine andere thermodynamische Beziehung für die Ableitung der Spannungsgleichung vorgeschlagen, nämlich die in Abschnitt 50 unter 26) gegebene

$$F_1 - F_2 = -p(v_1 - v_2) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv.$$

Für die Integration wählte er nicht isothermische Wege der Zustandsgleichungen, sondern verschiedene andere. Einer ist im p, ϑ-Blatte gelegen und führt von einem Punkte der Spannungscurve längs einer geschlossenen Linie um den kritischen Punkt herum zu diesem Punkte zurück. Die geschlossene Linie besteht aus zwei Parallelen zur p-Axe und zwei Parallelen zur ϑ-Axe. Einen anderen Weg wählte Herr Thiesen im ϑ, v-Blatte, und zwar ganz analog. Die Formeln,

[1]) Wied. Ann., Bd. 14, S. 279.

zu denen er auf diese mathematisch elegante Weise gelangt, sind noch nicht anwendbar, oder noch nicht angewendet[1]).

Kehren wir zur Clausius'schen Gleichung zurück, so geben Cailletet und Colardeau für Wasser an

$$a' = 4033{,}869;\quad b' = 0{,}8320;\quad n = 1{,}1918.$$

Hiermit und mit den Angaben von Clausius selbst berechnen sie die Drucke des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen und erhalten als Differenzen in Atmosphären

bei	100	125	150	175	200	225	250	275	300°
	0,0	+ 0,1	0,0	— 0,2	— 0,2	+ 0,1	+ 0,3	— 0,1	0,0
				325	350	375°			
				0,0	— 0,2	0,0.			

Die Uebereinstimmung ist wohl als ausgezeichnet zu erklären, zumal auch hier die Constanten a', b', n nicht aus allen Beobachtungen abgeleitet sind.

Clausius selbst hat seine Formel für Aether an den Beobachtungen von Regnault geprüft und zwischen — 20° und + 190° eine geradezu wunderbare Uebereinstimmung gefunden. Die grösste Abweichung vom beobachteten Drucke — bei 180° — beträgt zwischen 0 und 190° nur $\frac{1}{60}$ und ist sonst stets kleiner als $\frac{1}{100}$, bei — 20°, wo der Druck an sich schon relativ gering ist, findet sich die Abweichung zu etwa $\frac{1}{40}$.

Battelli[2]) hat das später für Aether und für Schwefelkohlenstoff bestätigt, namentlich bei Anwendung der von ihm angegebenen Form [Gleichung 7), Abschnitt 46].

Die Formel von van der Waals passt nicht so gut. Doch darf freilich nicht übersehen werden, wie viel Constanten mehr die Clausius'sche Gleichung in ihrer Verallgemeinerung hat.

Die Spannung der Dämpfe über einer Flüssigkeit muss übrigens, wie zuerst William Thomson (jetzt Lord Kelvin) theoretisch nachgewiesen hat, von der Störung der Oberfläche der Flüssigkeit abhängig sein, sie ist grösser über einer convexen, kleiner über einer concaven Fläche, als es sonst der Fall sein würde. Das betrifft aber nur eine Seite der Frage, die Spannung muss auch von den Anziehungskräften zwischen den Gefässwänden und den Dämpfen und Flüssigkeiten, sowie von den Anziehungskräften zwischen den Dämpfen und den Flüssigkeiten selbst abhängen. Hierauf einzugehen, ist im gegenwärtigen Stande unseres Wissens unmöglich.

Viel schwieriger als die Ermittelung der Dampfspannung ist die der Dampfdichte, deshalb ist das hierüber vorliegende Material viel-

---

[1]) l. c., S. 4, übrigens ist auch nicht recht ersichtlich, wie die Anwendung dieser Formeln gedacht ist.

[2]) Physikalische Revue I, 182, 307.

fach widerspruchsvoll; so viel weiss man jedenfalls, dass die Dichte der Dämpfe nicht aus dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze zu ermitteln ist. Wenn Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke und der diesem angemessenen Temperatur verdampft, haben wir gesättigten Dampf vor uns. Die Dichte dieses gesättigten Dampfes ist, was man gewöhnlich als Dampfdichte bezeichnet, insbesondere wenn es sich um Verdampfung unter Atmosphärendruck handelt. Wir haben schon bemerkt (S. 125), dass diese Dampfdichten als zu einander im Verhältniss der Molekulargewichte stehend angesehen werden können. Denken wir uns alle Flüssigkeit verdampft, so bleibt der Dampf gesättigt, sofern wir weder Druck noch Temperatur ändern. Erhöhen wir die Temperatur, so ist der Dampf wärmer, als seiner Spannung entspricht. Man nennt den Dampf überhitzt. Erniedrigen wir den Druck, so wird der Dampf ungesättigt. Offenbar gehen aber durch beide Operationen Dämpfe in Gase über, das heisst in Substanzen, die nicht bei Temperaturerniedrigung oder Druckerhöhung oder bei Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung sofort sich zu Flüssigkeiten condensiren, wie es gesättigte Dämpfe thun (abgesehen vom Ausnahmefall der Uebersättigung). Gesättigte Dämpfe sind also die Schlussglieder in der Reihe der Gase, und der gesättigte Dampfzustand ist der Endzustand eines Gases, bevor dieses in eine Flüssigkeit übergeht. Würden nun die Dämpfe dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorchen, so müsste bei gegebener Temperatur ihre Dichte immer umgekehrt proportional ihrer Spannung bleiben. Wie wenig das der Fall ist, ergeben bereits die früher für einen so stark überhitzten Dampf wie Luft bei 0° mitgetheilten Zahlen. Für Wasserdampf haben wir eingehende Untersuchungen von Fairbairn und Tate[1]). Nach diesen Untersuchungen ist die Dichte der gesättigten Wasserdämpfe innerhalb des Temperaturintervalls 58 bis 145° (entsprechend der Spannung 135,5 bis 3125,55 mm) immer grösser, als dem Mariotte'schen Gesetze entspricht. Herwig[2]) glaubte aus seinen Bestimmungen das Gesetz entnehmen zu müssen, dass das Verhältniss Spannung mal Dichte des gesättigten Dampfes zum gleichen Producte bei gleicher Temperatur gemäss dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sei, und zwar für alle von ihm untersuchten Gase (Dämpfe von Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aethylbromid) in gleicher Weise proportional. Nach ihm soll sein

$$\frac{p_1 v_1}{p v} = \frac{1,68}{\sqrt{\vartheta}},$$

wenn p_1, v_1 Druck und Volumen des gesättigten Dampfes, p, v Druck

[1]) Rühlmann hat sie sorgfältig in seinem Werke „Mechanische Wärmetheorie" behandelt, Bd. 1, S. 597 ff.

[2]) Battelli, Physik. Rev. I, S. 301.

und Volumen des gleichen Dampfes bei gleicher Temperatur ist, nachdem der Druck so weit erniedrigt ist, bis der Dampf in ungesättigter Form (als Gas) dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze entspricht. Indessen scheint dieses Herwig'sche Gesetz nicht der Erfahrung ganz zu entsprechen[1]). Wüllner[2]) hat später die Dampfdichte des Wassers noch genauer ermittelt, er findet folgende specifische Volumina

bei	80,1°	specifisches	Volumen	34 000 ccm
"	90,0	"	"	23 520 "
"	98,4	"	"	17 100 "
"	99,8	"	"	16 660 "
"	110,39	"	"	12 070 "
"	119,50	"	"	8 850 "
"	134,58	"	"	5 800 "

Wir werden uns ihrer bald zu bedienen haben.

Amagat's Zahlen für Kohlensäure habe ich bereits mitgetheilt. Battelli's für Aether und Schwefelkohlenstoff findet der Leser in den beiden ersten Bänden der schon oft citirten Physikalischen Revue.

Für die Verdampfungswärme haben wir die exactesten Angaben von Regnault[3]). Ich führe dessen Zahlen für Wasser an, jedoch zu Mitteln vereinigt[4]) und nach Abzug der Temperatur für die Erwärmung des Wassers.

Temperatur °C.	Verdampfungswärme in Calorieen	Anzahl der vereinigten Beobachtungen	Temperatur °C.	Verdampfungswärme in Calorieen	Anzahl der vereinigten Beobachtungen
0	594,4	4	136,9	511,1	11
8	590,1	11	144,8	505,2	12
14	589,4	5	154,3	496,9	8
68,1	556,4	8	160,5	493,0	8
79,5	549,4	7	172,7	483,3	7
85,4	545,9	8	177,6	482,2	7
100,0	536,7	38	184,3	479,0	6
124,0	519,5	7	191,2	474,0	6

Ich mache darauf aufmerksam, wie genau die bei 0° von Regnault beobachtete Zahl mit der von Dieterici ermittelten 594,6 übereinstimmt.

[1]) Battelli, Physik. Rev. I, S. 301.
[2]) Poggendorff's Ann. Bd. 137.
[3]) Relation des experiences, Tome 1.
[4]) Ich habe diese Zahlen sämmtlich neu berechnet und von einigen Rechenversehen befreit. Doch hat sich dadurch in Regnault's Angaben nur wenig geändert.

Interpolationsformeln aufzustellen, darf ich unterlassen, da man bei Regnault's Beobachtungen immer am besten mit seinen Originalzahlen arbeitet, wenn man keine zu begründende Formel zur Verfügung hat. Diese wird aber später zur Discussion gelangen. Wie man bemerkt, fällt die latente Wärme ständig mit wachsender Temperatur. Eine Besonderheit beim Dichtemaximum des Wassers ist in den Regnault'schen Zahlen nicht angedeutet; Regnault findet nämlich:

bei	— 2,1	— 0,2	0,0	+ 2,1	+ 5,2°
r =	597,6	594,3	593,4	592,2	591,1.

Wie Wasser verhalten sich die meisten anderen Substanzen.

Bei der kritischen Temperatur, welche für Wasserdampf 364,4° ist, sollte die Verdampfungswärme Null sein (S. 443). Sie muss also bei der Annäherung an den kritischen Punkt sehr rasch fallen. Analoges findet sich auch bei der Kohlensäure. Hier ist die Verdampfungswärme r

bei	— 25°	0	+ 22	29,85	30,82 °C.
	72,2	57,48	31,80	14,40	3,72 Calorieen,

sie nimmt also zuletzt sehr schnell ab, ähnlich bei Stickoxydul, dessen kritische Temperatur bei 36° liegt. Bei dieser Substanz fällt die Verdampfungswärme von — 20 bis + 35° um 57 Einheiten und von 35 bis 36° um den Rest von 10 Einheiten. Plötzlich indessen fällt die Wärme nicht, der Fall beschleunigt sich nur gegen die kritische Temperatur hin. Eine Ausnahme von der Regel soll der Alkohol in sofern machen, als bei ihm nach Regnault die Verdampfungswärme mit wachsender Temperatur erst ansteigt und dann fällt, das Maximum liegt zwischen 20 und 30°, ein derartiges Verhalten braucht der Theorie noch nicht zu widersprechen. Uebrigens hat das Wasser, soweit bis jetzt bekannt, unter gewöhnlichen Verhältnissen die grösste Verdampfungswärme. Das hängt mit der sehr hohen kritischen Temperatur zusammen. So betragen beim gewöhnlichen Siedepunkte die Verdampfungswärmen

bei	Wasser	Alkohol	Aether
	536,7	205,2	90,5,

während die kritischen Temperaturen sind

364	238	193°.

Doch giebt es auch Ausnahmen, Benzol, welches fast bei derselben Temperatur siedet wie Alkohol, aber eine viel höhere kritische Temperatur von 289° besitzt, weist doch nur eine Verdampfungswärme auf, welche etwa 93 beträgt, also so gross ist, wie die des Aethers.

Trouton hat einen merkwürdigen Satz entdeckt, der sich nahezu bestätigt. Multiplicirt man die Verdampfungswärme mit dem Molekulargewicht und dividirt durch die absolute Temperatur, so soll, wenn beispielsweise die Wärme für Verdampfung bei Atmosphärendruck ge-

wählt wird, für alle Substanzen eine annähernd gleiche Zahl resultiren, welche zwischen 20 und 25 etwa liegt. Folgende Zahlen gebe ich nach Wüllner[1]).

Substanz	Formel	Siede-temperatur ϑ	Verdampfungswärme r	Molekulargewicht m	$\frac{m\,r}{\vartheta}$
Wasser	H_2O	373,0	536,0	18	25,9
Aceton	C_3H_6O	329,6	125,3	58	22,0
Aether	$C_4H_{10}O$	307,5	88,4	74	21,3
Alkohol	C_2H_6O	351,1	205,1	46	26,9
Aethylbromid	C_2H_5Br	311,2	60,4	109	21,1
Benzol	C_6H_6	353,0	92,9	78	20,5
Chlorkohlenstoff	CCl_4	349,2	46,3	152	20,2
Chloroform	$CHCl_3$	333,9	58,5	119	20,9
Essigäther	$C_4H_8O_2$	346,1	84,3	88	21,4
Methylalkohol	CH_4O	337,5	267,5	32	25,4
Schwefelkohlenstoff	CS_2	319,1	83,8	76	20,0
Quecksilber	Hg	623,0	62,0	200	19,9
Brom	Br_2	331,0	45,6	160	22,0

Noch genauere Bestätigung hat nach Wüllner Schiff beigebracht, die von ihm für 14 Verbindungen angegebenen Werthe von $\frac{m\,r}{\vartheta}$ schwanken nur zwischen 19,8 und 21,0. Warum gerade die Wärmen bei der gewöhnlichen Siedetemperatur sich dieser merkwürdigen Eigenschaft erfreuen, sieht man zwar nicht recht ein, aber leider ist noch vieles im Verhalten der Substanzen uns so dunkel, dass wir Gesetze aufs Geratewohl aufstellen und froh sein können, wenn dadurch ein die Uebersicht erleichterndes Ergebniss erzielt wird.

Ist übrigens das Trouton'sche Gesetz richtig, so führt es zu einer merkwürdigen Schlussfolge, auf die noch nicht aufmerksam gemacht ist. Nämlich es ist

$$\frac{r}{\vartheta} = S_1 - S_2,$$

also hätten wir nach dem Trouton'schen Gesetze

$$m\,(S_1 - S_2) = Const.$$

Das heisst die Aenderung der Molekularentropie beim Verdampfen unter normalen Verhältnissen (unter Atmosphären-

[1]) l. c., S. 783.

druck) ist eine für alle Substanzen gleich grosse, etwa gleich 20 bis 21 im Durchschnitt.

Wir können mit Hülfe der gegebenen Werthe für die Verdampfungswärme und die Dampfspannung eine der thermodynamischen Formeln verificiren, die unter 28) in Abschnitt 50 gegebene. Ihr zufolge ist

$$v_1 - v_2 = \frac{J r}{\vartheta} \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}.$$

Wüllner hat mit Hülfe von Regnault's Spannungstabelle für Wasserdampf und aus dessen Angaben für die Verdampfungswärme aus der obigen Formel die specifischen Volumina des gesättigten Wasserdampfes unter verschiedenen Drucken berechnet und mit seinen eigenen experimentellen Bestimmungen (S. 454) verglichen[1]. Die dabei constatirte Uebereinstimmung der Zahlen ist eine vorzügliche. Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen im Durchschnitt weniger als 1 Procent.

Wir haben endlich noch von den specifischen Wärmen im Sättigungszustande zu sprechen. Nach 23_3) ist

$$c_d = c_f + \vartheta \frac{d \frac{r}{\vartheta}}{d \vartheta}.$$

Da schon r mit wachsendem ϑ fällt, so muss es a fortiori bei $\frac{r}{\vartheta}$ der Fall sein, somit ist $\frac{d \frac{r}{\vartheta}}{d \vartheta}$ jedenfalls negativ und es besteht c_d aus einem positiven und einem negativen Gliede. Ueberwiegt letzteres, so wird c_d negativ sein. Die specifische Wärme der Dämpfe unter Erhaltung der Sättigung kann also auch negativ sein. Das ist nun in der That der Fall bei Wasserdampf. Setzt man für Wasser $c_f = 1$ und rechnet aus Regnault's Beobachtungen für die Verdampfungswärme die Werthe von $\frac{d \frac{r}{\vartheta}}{d \vartheta}$, indem man benachbarte Werthe von $\frac{r}{\vartheta}$ durch die Temperaturdifferenz dividirt, oder besser Interpolationsformeln für $\frac{r}{\vartheta}$ benutzt, so findet man

bei	0	50	100	u. s. f.	500°
$c_d =$	$-1{,}92$	$-1{,}46$	$-1{,}18$		$-0{,}03$.

[1] l. c., S. 817.

Nicht weit über 500° würde also c_d für Wasserdampf positiv werden. Doch hat das keine Bedeutung, da die Reihe schon lange vor der kritischen Temperatur ihre Bedeutung verliert[1]).

Bei anderen Substanzen wird c_d weit vor der kritischen Temperatur positiv, so beim Aether, woselbst c_d negativ nur ist bis $\vartheta = 160$ (— 113° C.), darüber hinaus aber positiv. Das negative Zeichen der specifischen Wärme c_d aber bedeutet, dass der Dampf sich bei adiabatischer Compression überhitzen, bei adiabatischer Dilatation übersättigen muss. Im ersteren Falle (in welchem eigentlich gestrebt wird, ihn niederzuschlagen) muss ihm Wärme entzogen werden, wenn er gesättigt bleiben soll, im zweiten Falle muss ihm Wärme zum gleichen Behufe zugeführt werden. Ist dagegen c_d positiv, so tritt genau das entgegengesetzte Verhalten ein. Hirn hat diese etwas auffallende Folge der Theorie durch unmittelbares Experiment bestätigt.

Von diesen specifischen Wärmen sind, wie bereits bemerkt, die gewöhnlichen specifischen Wärmen getrennt zu halten, letztere sind stets positiv.

53. Vollständige und reducirte Zustandsgleichungen nach dem Virialprincip. Uebereinstimmende Zustände.

Das Ergebniss der Prüfung der van der Waals'schen und Clausius'schen Gleichung können wir dahin zusammenfassen, dass beide ausgezeichnet geeignet sind, qualitativ sich den Thatsachen anzupassen. Quantitativ jedoch kann die van der Waals'sche Gleichung, wie auch im Folgenden noch weiter hervortreten wird, nicht genügen. Wählt man ihre Constanten so, dass man die Spannungscoëfficienten wenigstens in einem begrenzten Bereiche darzustellen vermag, so kommt man mit den kritischen Daten in Conflict, passt man sich diesen an, so kann man wieder jenen nicht gerecht werden. Um es kurz auszudrücken, die Grössen, welche in der van der Waals'schen Gleichung als constant angenommen werden, sind eben keine Constanten und mit Temperatur und Dichte veränderlich. Viel besser steht es um die Clausius'sche Gleichung. Bereits in ihrer einfachsten Form dürfte sie in einem ziemlich grossen Temperatur- und Druckintervall widerspruchsfreie Anwendung finden können, und noch besser passt sie sich den Erfahrungen an in den Erweiterungen, die ihr Clausius selbst, Sarrau und Battelli gegeben haben. Allein diesen Vorzügen hält das Gleichgewicht die grosse Zahl von unbestimmten Grössen (bis zu sieben), deren man bedurft hat, um mit ihr den Thatsachen zu folgen. Ich bin nicht in der Lage, jetzt schon an ihre Stelle Formeln mit Beweiskraft zu setzen, welche bei einfacherem Bau eben so gut den That-

[1]) Weil ja c_d dem c_f entgegenkommt und, absolut, nicht ebenso gleich 1 gesetzt werden darf.

sachen zu entsprechen vermögen; ja ich muss sogar von vornherein erklären, dass bis zu dem Zeitpunkte, wo über gewisse Grössen, die bald Erwähnung finden werden, hinreichende Erfahrung gesammelt ist, kaum etwas Anderes übrig bleibt, als die Clausius'sche Gleichung weiter zu benutzen, die ja auch eine Stütze im Virialprincip hat, also theoretisch nicht ungesichert ist. Wenn ich daher doch auf die hier aus dem Virialprincip abgeleiteten weiteren Gleichungen eingehe, so geschieht das wesentlich, um einerseits zu zeigen, dass sie wenigstens qualitativ brauchbar sind, andererseits, um hervortreten zu lassen, worauf die Untersuchung zu richten ist, wenn man im Sinne des Virialprincips solche Gleichungen ableiten und den Thatsachen anpassen will.

Als erste Gleichung bietet sich die eigentlich dem Virialprincip entsprechende van der Waals'sche Gleichung. Obwohl diese Gleichung den Erfahrungen nicht vollständig, ja noch weniger genügen kann als die aus ihr durch Vernachlässigung abzuleitende van der Waals'sche Gleichung, ist es doch gut, sie einer Discussion zu unterziehen, weil dabei Einiges zu Tage kommt, was an sich nicht ohne Interesse ist und von der Erfahrung auch bestätigt wird.

Die Gleichung lautet

$$1)\qquad R\vartheta(v+b) = \left(p+\frac{a}{v^2}\right)v^2.$$

Die Auflösung nach v ergiebt

$$2)\qquad v = \frac{R\vartheta}{2p}\left(1 \pm \sqrt{1+\frac{4p^2}{R^2\vartheta^2}\,\frac{R\vartheta b - a}{p}}\right).$$

So lange $R\vartheta b > a$ ist, haben wir jedenfalls zwei reelle Werthe für v. Ein Werth davon ist grösser als $\frac{R\vartheta}{p}$ und positiv, der andere dagegen ist negativ. Daraus folgt: Für

$$\vartheta > \frac{a}{Rb}$$

ist nur ein Zustand möglich und in diesem Zustande sind die Volumina stets grösser als für die gleiche Substanz bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im idealen Zustande. Für Kohlensäure beispielsweise ist

$$a = 0{,}0139,\qquad b = 0{,}0075,\qquad R = 0{,}00369,$$

somit wäre für alle Temperaturen, welche grösser sind als 503, das ist 230° C., Kohlensäure nur in einem Zustande möglich und dabei stets von grösserem Volumen als ein ideales Gas gleicher Substanz unter gleichen Verhältnissen. Das Erstere trifft jedenfalls zu, als Flüssigkeit ist Kohlensäure nicht eher möglich, als bis seine Temperatur unter 304,35, das ist 31,35° C. sinkt. Das Zweite lässt sich leider direct nicht prüfen. Sicher stimmt, dass, wenn $\vartheta < 503$ ist, das Volumen der Kohlensäure stets kleiner ist als im idealen Zustande, ob es aber je

grösser wird, ist nicht zu entscheiden. Die einzige Beobachtungsreihe, die hier in Frage kommen könnte, die bei 258° C., beginnt erst bei 75 Atmosphären Druck, wo, wie wir bald sehen werden, die zu discutirende Gleichung überhaupt nicht brauchbar ist. Jedenfalls widerspricht die Erfahrung nicht. Hat ϑ den Grenzwerth $\frac{a}{R\,b}$ überschritten, so ist v durch den Werth, den es im idealen Zustande haben würde, gegangen und nunmehr wird v kleiner und kleiner im Verhältniss zu dem v eines entsprechenden idealen Gases werden. Das ist auch der Fall, so lange $p\,v$ seinen kleinsten Werth nicht erreicht hat und gilt selbst darüber hinaus noch für weitere Drucke, so für Kohlensäure wohl bis 500 Atmosphären Druck, für Aethylen vielleicht bis 400 Atmosphären. Zugleich jedoch wird die zweite Wurzel positiv, somit ein zweiter Zustand angezeigt. Allein dieser zweite Zustand existirt physikalisch nicht, denn bildet man $\frac{\partial v}{\partial p}$, so findet sich

$$3)\qquad \frac{\partial v}{\partial p} = -\,\frac{v^2}{2\,p\,v - R\,\vartheta}$$

und da für die zweite Wurzel

$$v < \frac{R\,\vartheta}{2\,p}$$

ist, würde $\frac{\partial p}{\partial v}$ positiv sein, was physikalisch keinen Sinn hat. Und dieser zweite Zustand kann überhaupt niemals eintreten, denn sobald die Bedingung für ihn gegeben wäre, werden beide Wurzeln der Gleichung imaginär. Hiernach führt die nach **van der Waals** aus dem Virialprincip abzuleitende Gleichung niemals zu einem anderen Zustande als dem gasförmigen, ein Flüssigkeitszustand ist nicht angezeigt und wir können behaupten: diese Gleichung sagt Einiges voraus, was bei Gasen allerdings zutrifft, sie kann aber nicht für höhere Drucke angewandt werden.

Die allgemeineren Gleichungen unter I) und II) in Abschnitt 46 verlangen zunächst die Kenntniss der Grösse k. Diese ist das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen c_p und c_v. Sie ist nun keineswegs unter allen Umständen constant, vielmehr hängt sie von Temperatur und Volumen selbst ab. Leider ist das Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete so sehr unvollständig, dass nur wenige einigermaassen gesicherte Ergebnisse angegeben werden können.

Zunächst scheint k mit wachsender Temperatur abzunehmen. So ist nach Wüllner[1]):

---

[1]) l. c., S. 553.

Für	k bei 0°	k bei 100°
Kohlenoxyd	1,4032	1,3970
Kohlensäure	1,3113	1,2843
Stickoxydul	1,3106	1,2745
Ammoniak	1,3172	1,2791
Aethylen	1,2455	1,1889

Ferner hat Wittkowski[1]) aus Versuchen, die er über die Ausdehnung und Spannung der Luft angestellt hatte, nachfolgende Tabelle für c_p angegeben:

Druck in Atmosphären	Temperatur °C.				
	— 50	— 100	— 120	— 130	— 140
	1000 c_p				
10	244	258	272	302	408
20	252	283	322	397	640
30	262	309	389	536	993
40	274	334	479	873	2607
50	286	363	614	1823	—
60	300	408	802	1905	—
70	312	469	777	1855	—

Sodann Formeln für c_v, alle von der Form

$$c_v = 0{,}169 + a(p - 1)$$

und darin ist

bei 0 —35 —78,5 —103,5 —130 —135 —140°

$a =$ 0,00008, 0,00024, 0,00038, 0,00056, 0,000432, 0,00072, 0,0135.

Die Veränderlichkeit mit wachsendem Drucke wächst also mit fallender Temperatur, und zwar zuerst langsam, dann aber sehr schnell, je mehr man sich der kritischen Temperatur nähert. Aus den Werthen für c_p und c_v berechnet Herr Wittkowski zuletzt eine Tabelle (siehe a. f. S.) der Werthe für k.

Es wäre sehr schön, wenn wenigstens für dieses eine Gas die Reihe von Zahlen auf unmittelbaren Beobachtungen beruhte. Das ist aber nicht der Fall, c_p ist berechnet aus der Gleichung 68) in Abschnitt 16, c_v sodann aus der Gleichung 61 im gleichen Abschnitte. Die erforderlichen Grössen

$$\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial p}{\partial v}$$

[1]) Journal de physique 1896, p. 123 ff.

Temperatur	Dichte in Einheiten der Dichte bei 0° unter Atmosphärendruck						
	10	20	30	50	60	80	100
	Werthe von k						
0	1,42	1,43	1,44	1,51	1,53	1,55	1,60
— 20	1,42	1,43	1,45	1,51	1,53	1,55	1,61
— 40	1,42	1,43	1,46	1,53	1,55	1,57	1,65
— 60	1,42	1,44	1,49	1,55	1,58	1,61	1,72
— 80	1,42	1,45	1,50	1,58	1,64	1,69	1,85
— 100	1,44	1,47	1,53	1,63	1,71	1,80	2,10
— 120	1,45	1,49	1,56	1,67	1,79	1,92	—
— 140	1,38	1,41	1,46	1,50	1,54	1,70	1,80

sind aus den Compressibilitätsversuchen entnommen. Entsprechen die berechneten Zahlen der Wirklichkeit — die bezeichnete Berechnungsweise für c_p ist meiner Ansicht nach sehr anfechtbar, weil die Gleichung 68) in Abschnitt 16 eine partielle Differentialgleichung ist, die noch beliebige Functionen von v zulässt —, so nimmt k mit fallender Temperatur zu bis zu einem Maximum bei etwa — 120°, um dann wieder abzunehmen. Ferner wächst k mit steigendem Drucke. Im Ganzen jedoch tritt die starke Veränderlichkeit erst bei denjenigen Dichten auf, welche mit fallender Temperatur zum kritischen Zustande führen.

Wenigstens auf beobachteten [1]) Werthen von c beruhen Berechnungen für k, die Herr Amagat [2]) unter Zugrundelegung der Formel 61 in Abschnitt 16 mit Hülfe der von ihm erhaltenen Zahlen für dieses Gas ausgeführt hat. Die Zahlen beziehen sich freilich nur auf eine Dichte 0,124 und auf hohe Temperaturen. Danach wäre

bei	20	30	40	50	60	70	80	90	100° C.
Druck	45,1	48,3	51,4	54,5	57,6	60,6	63,5	66,5	69,5 Atm.
k	1,93	1,94	1,88	1,76	1,73	1,69	1,65	1,61	1,59.

Die Zahlen nehmen mit wachsender Temperatur stetig ab. Mit wachsendem Drucke nehmen sie an sich zu, wie folgende Reihe für die constante Temperatur 50° ergiebt

Druck	50	60	70	80	90	100 Atm.
Volumen	0,0184	0,0144	0,0112	0,0089	0,0067	0,0049
k	1,71	1,90	2,33	2,98	3,31	4,63.

Trotzdem fallen die Zahlen in der ersten Reihe, woraus zu schliessen wäre, dass bei constanter Dichte der Einfluss der zunehmenden Temperatur den des zunehmenden Druckes überwiegt. Das starke Wachsen

[1])
[2]) physique 1896, p. 372.

mit steigendem Drucke in der zweiten Reihe von Zahlen würde hiernach nur scheinbar der Druckzunahme, in Wahrheit aber der Dichtezunahme zuzuschreiben sein, und es wäre der Dichtezunahme fast proportional. Dem Verhalten von k bei Luft nach den Angaben von Wittkowski entspricht dieses nur zum Theil.

Aus allem bisher hiernach vorliegenden Materiale wird man also nicht viel mehr schliessen können, als dass im Allgemeinen nach oben von der kritischen Temperatur k mit wachsender Temperatur bei gleichbleibender Dichte abnimmt und bei gleichbleibender Temperatur mit wachsender Dichte zunimmt, vielleicht nach einer Function

$$k = a + b\,\frac{\vartheta}{v}.$$

Unterhalb der kritischen Temperatur scheint k mit fallender Temperatur bei constanter Dichte zu fallen. Unter Verhältnissen, welche nicht allzu weit von den gewöhnlichen Verhältnissen liegen, vielleicht bis zu einer Dichte, welche die normale um das Zehnfache übersteigt, wird man praktisch k als constant und gleich dem normalen Werthe ansehen können.

Gehen wir von den Dämpfen zu den Flüssigkeiten über, so ist das Material noch viel spärlicher. In Folge der in der Verflüssigung wahrscheinlich eintretenden Aggregirung der Molekeln zu complicirteren Systemen würde man an sich eine Verringerung des k erwarten. In der That wird für Wasser der Werth $k = 1{,}02$ angegeben, während bei normalem Wasserdampfe $k = 1{,}29$ ist (fast genau der zu erwartenden Zahl gleich, da Wasserdampf dreiatomig ist). Aehnlich wird für flüssiges Quecksilber $k = 1{,}14$ (statt 1,67 im dampfförmigen Zustande) angegeben. Dagegen soll bei flüssigem Aether $k = 1{,}45$, also grösser als beim vielatomigen Aetherdampf ($k = 1{,}08$) sein. Die beiden Formen der Zustandsgleichung unter I und II in Abschnitt 46 lauten nun, indem

$$\frac{2}{3} D_7 = R\,b$$

gesetzt wird

$$4_1)\qquad R\vartheta\left(1 + \frac{b}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\right) = pv + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v},$$

$$4_2)\qquad R\vartheta\left(1 + \frac{b}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\right) = pv + G_1\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{4k}} + G_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{3k}}.$$

In beiden sind die F Functionen nur der Temperatur, welche wir, von Erfahrungen auf dem Gebiete der Capillaritätserscheinungen ausgehend, als linear annehmen zu dürfen glaubten, die aber auch andere Functionen sein können, wenn sie nur mit wachsender Temperatur fallende Zahlen geben.

Dem Obigen zufolge beginnt für alle Gase der Exponent von $\frac{\vartheta}{v}$ links vom Gleichheitszeichen, also $+\frac{3k-5}{4k}$ mit einem zwischen $-\frac{1}{2}$ und 0 liegenden Werth. Mit fortschreitender Verdichtung wird er absolut kleiner, geht durch Null und wächst nun positiv im extremsten Falle bis zu $\frac{3}{4}$ an, den er im kritischen Zustande erreicht, dann nimmt er wieder sehr rasch ab, geht durch Null und kann wieder bis $-\frac{1}{2}$ fallen, das er im flüssigen Zustande der Substanz zuletzt erreicht. Genau so verhält sich der Exponent $-\frac{3k-5}{4k}$, die Grenzen sind $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{3}{4}$. Und dasselbe gilt für den dritten Exponenten $-\frac{3k-5}{3k}$, nur dass die Grenzen hier sind $+\frac{2}{3}$ und -1. Die gesammte Aenderung betrüge $\frac{5}{4}$ bezw. $\frac{5}{3}$, während k von 1 bis ∞ variirte. Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn das Gas bei noch so starker Verdichtung doch in keine Flüssigkeit übergeht, also seine Temperatur oberhalb der kritischen liegt, ist mit Sicherheit nicht anzugeben, nach der mitgetheilten Tabelle von Wittkowski scheint alsdann k mit wachsender Verdichtung ständig zu wachsen, eine Wiederkehr früherer Werthe würde dann nicht stattfinden.

Aus alledem aber ist zu ersehen, dass die Zustandsgleichung, auch wenn man die ausser v, ϑ, p darin noch vertretenen Grössen als constant ansieht, doch ständig sich ändert, indem die Exponenten von $\frac{\vartheta}{v}$ sich ständig ändern. Im gasförmigen und im flüssigen Zustande, den beiden Endzuständen, wird man diese Exponenten in weiten Intervallen als constant oder doch nur schwach veränderlich ansehen dürfen, aber namentlich beim Uebergange aus dem einen Zustande in den anderen, durch den kritischen Zustand zu beiden Seiten in der Nähe derselben, dürften die Aenderungen der Exponenten erheblich und sehr rasche sein. Während des kritischen Zustandes selbst hätten wir, ob nun dabei k als endlich oder als unendlich gross angesehen wird, nach Gleichung 49) in Abschnitt 51

$$\left(\frac{\partial k}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Nun wenden wir also unsere Gleichungen auf den kritischen Zustand selbst an. Die Zustandsgleichung in der ersten Form ergiebt

$$5)\qquad p = \frac{R\vartheta}{v} + \frac{R\vartheta b}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}.$$

Nach den Bedingungsgleichungen unter 44) in Abschnitt 51, denen wir, wie dort ausgeführt, zwar nicht strenge Gültigkeit, aber doch angenäherte Richtigkeit zuschreiben dürfen, haben wir die ersten beiden Differentialquotienten von p nach v zu bilden und gleich Null zu setzen. Es ist zunächst

$$6)\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{v^2} - \frac{11k-5}{4k}\frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} + 2\frac{F_1}{v^3} + \frac{7}{3}\frac{F_2}{v^{\frac{10}{3}}}$$

$$+ \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) \log\frac{\vartheta}{v},$$

$$7)\qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta = +2\frac{R\vartheta}{v^3} + \frac{11k-5}{4k}\,\frac{15k-5}{4k}\,\frac{Rb}{v^3}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}$$

$$-6\frac{F_1}{v^4} - \frac{70}{9}\frac{F_2}{v^{\frac{13}{3}}} - \frac{11k-5}{4k}\frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)\log\frac{\vartheta}{v}$$

$$-\frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{11k-5}{4k}\right) + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)\log\frac{\vartheta}{v}\right]^2$$

$$-\frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)\log\frac{\vartheta}{v} + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)\log\frac{\vartheta}{v}.$$

Ich habe die Ausdrücke vollständig hingeschrieben, weil sie auch für spätere Untersuchungen dienen können. Im kritischen Zustande sollte

$$\frac{\partial k}{\partial v} = 0$$

sein. Da nun

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{11k-5}{4k}\right) = \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial v}$$

ist, und k niemals Null, im kritischen Zustande sogar sehr gross ist, fallen alle Glieder fort, welche einen solchen Differentialquotienten ent-

halten. Im Ausdruck für

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta$$

bleibt noch das mit

$$\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)$$

multiplicirte Glied. Dieses ist gleich

$$-\frac{10}{4k^3}\left(\frac{\partial k}{\partial v}\right)^2+\frac{5}{4k^2}\frac{\partial^2 k}{\partial v^2},$$

also gleich

$$\frac{5}{4k^2}\frac{\partial^2 k}{\partial v^2}$$

im kritischen Zustande. Wie sich das $\frac{\partial^2 k}{\partial v^2}$ im kritischen Zustande verhält, ist nicht bekannt. Es wird wohl endlich sein. Doch selbst wenn es unendlich gross sein sollte, kann es doch nur so unendlich sein wie k selbst. Ist nun k im kritischen Zustande in der That sehr gross, so dürfen wir auch

$$\frac{5}{4k^2}\frac{\partial^2 k}{\partial v^2}$$

fortlassen.

Wir bezeichnen nunmehr alle auf den kritischen Zustand sich beziehenden Grössen durch Accente und erhalten

$$0=-R\vartheta'-\frac{11k'-5}{4k'}Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}+2\frac{F_1'+F_2'v'^{-\frac{1}{3}}}{v'}+\frac{1}{3}F_2'v'^{-\frac{4}{3}},$$

$$0=+2R\vartheta'+\frac{11k'-5}{4k'}\frac{15k'-5}{4k'}Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}-6\frac{F_1'+F_2'v'^{-\frac{1}{3}}}{v'}-\frac{16}{9}F_2'v'^{-\frac{4}{3}}.$$

Aus diesen Gleichungen und der Zustandsgleichung selbst angewandt auf den kritischen Zustand, erhält man

$$8_1)\quad \frac{F_1'+F_2'v'^{-\frac{1}{3}}}{v'}=\frac{(19k'+15)(11k'-5)p'v'-(7k'-5)(7k'+15)R\vartheta'}{5(k'-3)(3k'-5)}$$

$$9_1)\quad Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}=\frac{2(4k')^2}{5(k'-3)(3k'-5)}(7p'v'-2R\vartheta'),$$

$$10_1) \quad p'v' = \frac{7k'-5}{2(11k'-5)} R\vartheta' + \frac{5}{18}\frac{k'-3}{11k'-5} F_2'v'^{-\frac{4}{3}}.$$

Wenn wir die Zustandsgleichung in der zweiten Form in gleicher Weise behandeln, ergiebt sich

$$11_1) \quad G_1'\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k'-5}{4k'}} = \frac{4k'}{10(k'-1)(k'+5)} \left((7k'-5)R\vartheta' - \frac{5}{9k'}(33k'-35)G_2'\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k'-5}{3k'}}\right),$$

$$12_1) \quad Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}} = -\frac{4k'}{10(k'-1)(11k'-5)} \cdot \left(R\vartheta' + \frac{5}{9k'}G_2'\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k'-5}{3k'}}\right),$$

$$13_1) \quad p'v' = -\frac{(7k'-5)(3k'-5)}{(11k'-5)(k'+5)} R\vartheta' + \left(1 + \frac{5}{9k'}\left(\frac{3k'-5}{11k'-5} + \frac{33k'-35}{k'+5}\right)\frac{4k'}{10(k'-1)}G_2'\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k'-5}{3k'}}\right).$$

Sofort bemerkt man, dass diese Gleichungen sich in einem Gegensatze zu den Gleichungen befinden, welche aus der ersten Form der Zustandsgleichung geflossen sind. $p'v'$ muss unter allen Umständen positiv sein, da G_2' wiederum nur einen geringen Werth darstellt und dazu noch gar mit $\frac{1}{9k'}$ multiplicirt erscheint, kann das nur stattfinden, wenn $3k'-5$ negativ ist. Aber die Gleichungen, die aus der ersten Form geflossen sind, verlangen gerade umgekehrt, dass $3k'-5$ positiv ist, denn sonst wäre Rb negativ, was physikalisch unzulässig ist. Somit schliesst eine Form der Zustandsgleichung die andere aus. Nun kann es kaum zweifelhaft sein, dass im kritischen Zustande k grösser ist als $\frac{5}{3}$, schreibt man doch dieser Verhältnisszahl sogar in diesem Zustande einen unendlich grossen Werth zu. Somit muss die zweite Form der Zustandsgleichung aufgegeben werden und es kann nur die erste bestehen. Im Sinne der Darlegungen auf S. 375 f. bedeutet dieses, dass man für das Volumen einer Molekel nicht die gleiche Abhängigkeit von Dichte und Temperatur annehmen darf, wie für dasjenige seiner Wirkungssphäre. Selbstverständlich folgt hieraus noch nicht,

dass nun die erste Form der Zustandsgleichung die einzig mögliche ist. Nur zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt sie nicht.

Wir bleiben also bei dieser ersten Form stehen, welche noch das angenehme an sich hat, dass sie, wie früher bemerkt, die van der Waals'sche und die Clausius'sche Zustandsgleichung gewissermaassen als Näherungsformeln einschliesst.

Die Gleichungen unter 8) bis 10) lassen erkennen, dass alle kritischen Daten von der Annahme über das kritische k abhängen. Wenn wir der üblichen Ansicht folgend $k' = \infty$ ansetzen, erhalten wir

$$8_2)\qquad \frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} = \frac{209\, p' v' - 49\, R\vartheta'}{15},$$

$$9_2)\qquad R b \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7}{4}} = \frac{32}{15}(7 p' v' - 2 R\vartheta'),$$

$$10_2)\qquad p' v' = \frac{7}{22} R\vartheta' + \frac{5}{198} F_2' v'^{-\frac{4}{3}}.$$

Die bemerkenswertheste Gleichung ist die zuletzt angegebene. Aus einer Vergleichung unserer Zustandsgleichung mit der von Clausius haben wir ersehen, dass die Grösse F_2' negativ ist. Die letzte Gleichung besagt also, dass $p' v'$ kleiner ist als $\frac{7}{22} R\vartheta'$.

R ist die übliche Gasconstante. Nennen wir m' das Molekulargewicht im kritischen Zustande, $\mathfrak{v}'$ das Molekularvolumen, so wird hiernach die letzte Gleichung

$$14)\qquad p' \mathfrak{v}' = \frac{7}{22} \bar{R}\vartheta' + \frac{5}{198} m'^{\frac{7}{3}} F_2' \mathfrak{v}'^{-\frac{4}{3}}$$

und darin ist $\bar{R}$ eine für alle Substanzen gleiche Constante. Nennen wir ferner $\mathfrak{v}_0'$ das Molekularvolumen der Substanz im kritischen Zustande, berechnet nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze, so dass $p' \mathfrak{v}_0' = \bar{R}\vartheta'$ ist, so wird hiernach

$$15)\qquad \frac{\mathfrak{v}'}{\mathfrak{v}_0'} = \frac{7}{22} + \frac{5}{198} m'^{\frac{7}{3}} \frac{F_2' \mathfrak{v}'^{-\frac{4}{3}}}{\bar{R}\vartheta'}.$$

Nach van der Waals hätten wir

$$16)\qquad \frac{\mathfrak{v}'}{\mathfrak{v}_0'} = \frac{3}{8},$$

nach Clausius

$$17)\qquad \frac{\mathfrak{v}'}{\mathfrak{v}_0'} = \frac{3}{8} \frac{b + \frac{2}{3}\beta}{b + \beta} = \frac{3}{8} - \frac{1}{8} \frac{\beta}{b + \beta}.$$

Wir können $\mathfrak{v}_0'$ als das ideale kritische Molekularvolumen bezeichnen. Also ist das wirkliche kritische Volumen nach van der Waals für alle Substanzen das nämliche Vielfache $\left(\frac{3}{8}\right)$ vom idealen. Nach der Clausius'schen Zustandsgleichung und der hier abgeleiteten dagegen ist dieses zwar sehr angenähert der Fall, doch kommt im Allgemeinen noch ein Theil zum Abzug, der von der Natur der betreffenden Substanz abhängig ist. Dieser Theil muss nach der Clausius'schen Gleichung grösser sein als nach der hier angegebenen.

Der Satz in seinem ersten Theile ohne Bezugnahme auf die van der Waals'sche Gleichung, sondern lediglich als Ergebniss der Beobachtungen ist von S. Ramsay [1]) erschlossen. Wegen der Wichtigkeit für die Beurtheilung der Zustandsgleichungen führe ich die folgenden Zahlen nach Dieterici an. Doch habe ich für Kohlensäure die S. 416 angegebenen aus Andrews', Cailletet's und Amagat's Versuchen durch Mittelbildung abgeleiteten Zahlen angenommen und ferner noch die Angaben für Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, und zwar nach den Ermittelungen Battelli's, Physikalische Revue II, S. 31 und 179:

Substanz	Molekulargewicht	ϑ'	p' Atm.	$\mathfrak{v}'$ ccm	$\mathfrak{v}_0'$ ccm	$\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$
Kohlensäure	43,9	304,20	74,0	98,65	336,0	3,41
Schweflige Säure	63,9	429,0	78,9	122,9	445,0	3,62
Aethylen	27,9	283,1	51,0	133	454,2	3,42
Stickoxydul	44,0	308,9	74,0	107,2	346,1	3,23
Wasserdampf	18,0	637,3	194,6	87,6	267,9	3,06
Schwefelkohlenstoff	72	546,1	72,9	201,4	613,2	3,04
Sauerstoff	32	154,6	50,4	51,4	251,0	4,88
Stickstoff	28	127,0	35,0	67,2	296,9	4,42
			mm Hg			
Fluorbenzol	95,8	559,6	33 910	270,5	1026,0	3,79
Chlorbenzol	112,2	633,0	33 910	305,7	1160,5	3,80
Brombenzol	156,6	670,0	33 910	321,4	1228,0	3,82
Jodbenzol	203,4	721,0	33 910	347,9	1322,0	3,80
Benzol	77,8	561,5	36 395	256,3	959,4	3,74
Chlorkohlenstoff	153,5	556,2	34 180	275,6	1012,0	3,67
Zinnchlorid	259,3	591,7	28 080	350,4	1310,0	3,74
Aether	73,8	467,4	27 060	281,4	1047	3,72
Normalhexan	85,8	507,8	22 510	366,3	1403	3,83
Isopentan	71,9	470,2	25 100	309,2	1164	3,76

[1]) Phil. Mag. 1892, p. 503 ff. und 1894, p. 1 ff. Vergl. C. Dieterici: „Ueber den kritischen Zustand", Wied. Ann. 1899, Bd. 69, S. 685 ff.

Substanz	Molekulargewicht	ϑ'	p' mm Hg	$\mathfrak{v}'$ ccm	$\mathfrak{v}_0'$ ccm	$\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$
Methylformiat	59,9	487,0	45 030	171,3	672,8	3,93
Aethylformiat	73,8	508,2	35 590	228,4	888,2	3,89
Methylacetat	73,8	506,7	35 180	228,6	895,5	3,92
Propionsaures Methyl . .	87,8	537,9	30 440	283,7	1099,0	3,87
Aethylacetat	87,8	523,1	28 880	281,1	1098,0	3,91
Methylpropionat	87,8	530,4	25 210	343,4	1355,0	3,95
Propionsaures Aethyl . .	101,8	545,9	25 210	342,8	1347,0	3,93
Methylbutyrat	101,8	554,3	26 000	338,9	1325,0	3,91
Methylisobutyrat	101,8	540,6	25 750	337,3	1306,0	3,87
Methylalkohol	51,9	513,0	59 760	118,0	533,6	4,52
Aethylalkohol	45,9	516,1	47 850	166,9	670,5	4,02
Propylalkohol	59,9	536,7	31 820	217,6	875,6	4,02
Essigsäure	59,9	594,6	43 400	170,5	852,0	5,00

Die Zahlen unter dem Striche rühren von Young und Ramsay her. Die Hauptzahlen stehen in der letzten Spalte, nach ihnen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Satz von Ramsay das Schicksal aller ähnlichen Sätze theilt, leider nur angenähert richtig zu sein. Also thatsächlich ist $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$ keine für alle Substanzen genau gleiche Zahl, sondern nur innerhalb ganzer Gruppen von Substanzen, im Allgemeinen jedoch von Substanz zu Substanz verschieden. Die Voraussage der van der Waals'schen Gleichung ist also nicht bestätigt. Eine Bestätigung findet nicht einmal in dem Sinne statt, dass der Betrag, den die van der Waals'sche Gleichung für jene Verhältnisszahl ergiebt, im Durchschnitt zutrifft. Denn dieser Durchschnitt ist etwa 3,85, während er nach der van der Waals'schen Gleichung 2,67, also davon sehr abweichend, sein sollte. Keine der in der Tabelle mitgetheilten Zahlen sinkt unter 3 und die grösste Zahl beträgt 5. Wenn man in unserer Gleichung das mit F_2' multiplicirte Glied als klein fortlassen wollte, so würde man für die durchschnittliche Verhältnisszahl 3,143 erhalten, was mit der aus den Beobachtungen von Andrews, Cailletet und Amagat abgeleiteten Zahl für Kohlensäure gut übereinstimmt. Diese Zahl ist zwar immer noch erheblich kleiner als die aus obigen Angaben berechnete Durchschnittszahl, aber sie kommt ihr doch viel näher und ausserdem sind einige Substanzen vorhanden, welche fast genau diese Verhältnisszahl aufweisen. Wenn F_2', wie wir bereits mehrmals hervorgehoben haben, gleich der Grösse $-\beta$ in der Clausius'schen Gleichung, mit der sie ja zusammenhängt, für alle Substanzen negativ ist, so wird jener bei Vernachlässigung dieser

Grösse abgeleitete Betrag 3,143 das Minimum sein, unter welches die Verhältnisszahl nicht sinken kann. Thatsächlich ist diese Zahl nur bei zwei Substanzen Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff kleiner als dieser Grenzbetrag ermittelt, indessen ist der Unterschied nur sehr gering und kommt gar nicht in Betracht, wenn man erwägt, wie ausserordentlich unsicher die Bestimmung gerade des kritischen Volumens ist, dass man beispielsweise für Kohlensäure, für welche doch mit die genauesten Ermittelungen vorliegen, aus den Angaben verschiedener Forscher Zahlen ableiten kann, die von der aus Amagat's Beobachtungen berechneten, welche 3,61 ergeben würde, um mehr als 50 Procent abweichen.

Von den grössten Werthen weicht der Betrag 3,143 sehr erheblich ab. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Grösse F_2' doch nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden darf. Allein, es ist auch zu beachten, dass k' für alle Substanzen gleich ∞ angesetzt worden ist. Ich habe schon oft bemerkt, dass mir ein zwingender theoretischer Grund hierfür nicht vorhanden zu sein scheint. Nimmt man endliche Werthe für k', so steigt das Verhältniss $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$. Indessen steigt es doch nur sehr langsam und nicht hinreichend. Kleinere Beträge als $\frac{5}{3}$ dürfen wir nicht ansetzen und selbst für diesen unzulässigen Betrag wäre $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$ immer nur erst etwa 4. Der höchste Betrag wäre mit $k' = 1$ erreicht und betrüge 6. Um die Zahl 3,41 für Kohlensäure zu erhalten, müsste bei Vernachlässigung von F_2' das $k' = 9{,}10$ angesetzt werden. Dieser Werth würde aber auch schon herauskommen, wenn das mit F_2' multiplicirte Glied nur $\frac{1}{50}$ betrüge.

Wenn man in der Clausius'schen Gleichung das β vernachlässigen wollte, so käme die unzulässige van der Waals'sche Formel heraus. Die vollständige Clausius'sche Gleichung ergiebt nach den Seite 420 und 421 gemachten Angaben für die Constanten b, β für Kohlensäure, Aether und Schwefelkohlenstoff

$$\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'} = 3{,}25; \ = 3{,}12; \ = 2{,}95.$$

Für die erste und letztgenannte Substanz ist die Uebereinstimmung mit der Erfahrung eine zufriedenstellende und auch hier zeigt sich, wie sehr die Clausius'sche Gleichung der van der Waals'schen überlegen ist. Letzteres darf ich nunmehr wohl auch von der hier angegebenen Gleichung behaupten.

Nun muss ich noch auf einen Umstand zu sprechen kommen, der allen Zustandsgleichungen entgegengehalten werden muss, welche von der van der Waals'schen im Wesen abweichen, und der wie nichts

Anderes der Theorie des grossen holländischen Forschers Eingang und begeisterte Anhänger verschafft hat und noch verschafft, trotz der ihr offenkundig anhaftenden Gebrechen.

Nach van der Waals ist nämlich im kritischen Zustande, wie wir gesehen haben,

$$v' = 3b, \quad p' = \frac{a}{27 b^2}, \quad \vartheta' = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \frac{1}{R}.$$

Berechnen wir aus diesen drei Gleichungen die Constanten a, b und R seiner Zustandsgleichung und setzen

18) $$\tau = \frac{\vartheta}{\vartheta'}, \quad \pi = \frac{p}{p'}, \quad \varphi = \frac{v}{v'},$$

so wird diese Zustandsgleichung

19) $$8\tau = \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1).$$

In dieser Gleichung aber sind ausser den drei Grössen τ, π, φ nur noch bestimmte Zahlen enthalten, und daher ist sie für alle Substanzen die nämliche. Man nennt sie die reducirte Zustandsgleichung nach van der Waals, und die drei Variablen τ, π, φ heissen reducirte Temperatur, reducirter Druck und reducirtes Volumen, sie stellen Temperatur, Druck und Volumen dar, bezogen auf diese Grössen im kritischen Zustande. Der Umstand aber, dass die reducirte Gleichung nur Zahlencoëfficienten als Factoren enthält, führt zu dem Satze:

Alle Gase und Flüssigkeiten verhalten sich bei solchen Temperaturen, Drucken und Volumina, welche gleiche Vielfache dieser Grössen im kritischen Zustande sind, gleich, oder:

Stimmen bei Substanzen zwei der reducirten Grössen überein, so muss auch die dritte reducirte Grösse für sie die nämliche sein.

Das ist das berühmte van der Waals'sche Gesetz der übereinstimmenden Zustände, keine der anderen bekannten Gleichungen führt zu demselben genau, weder die Clausius'sche noch eine der hier angegebenen. Da aber dieses so wunderschöne Gesetz, wie bemerkt, von so vielen Forschern als zutreffend betrachtet wird, ist es nöthig, zu untersuchen, inwieweit es in der That richtig ist und zu welchen entsprechenden Gleichungen andere Formeln führen. Das erstere kann zunächst durch eine unmittelbare Probe an der reducirten Gleichung selbst geschehen. Die Gleichung gilt für alle Zustände einer Substanz und ihre Zahlencoëfficienten sind absolut genau, sie muss also, wenn strenge Gültigkeit beansprucht wird, auch für den normalen Zustand, also den Druck einer Atmosphäre, die Temperatur 0^0 C. und das zugehörige Volumen bestehen. Rechnet man für Kohlen-

säure mit den Amagat'schen Werthen für die kritischen Daten, mit

$$\pi = \frac{1}{72{,}9}, \quad \varphi = \frac{1}{0{,}00425}$$

aus der reducirten Zustandsgleichung die zugehörige Temperatur

$$\vartheta = 304{,}35\,\tau,$$

so ergiebt sich

$$\vartheta = 369{,}4$$

anstatt $\vartheta = 273$, also eine ganz unstatthafte Zahl. Sehr wenig besser wird die Uebereinstimmung, wenn man die hier angenommenen Mittelwerthe der kritischen Daten benutzt. Man erhält $\vartheta = 347{,}8$. Diese Probe, die doch wohl als eine Hauptprobe bezeichnet werden darf, liefert also ein für die Beurtheilung der van der Waals'schen reducirten Gleichung sehr ungünstiges Resultat. Das betrifft nur die Gleichung; wenn nun auch diese sich quantitativ nicht bewährt, so könnte der Satz von den übereinstimmenden Zuständen immer noch richtig sein. Das werden wir später prüfen. Wir untersuchen erst, zu welchen reducirten Formeln die anderen Zustandsgleichungen führen.

Für die Clausius'sche Gleichung in der ursprünglichen Form findet man nach einigen leichten Rechnungen

$$20)\quad \pi\varphi = R'\tau\left[\frac{\varphi}{\varphi - 1 + \frac{R'}{4}} - \frac{27}{8}\,\frac{\varphi}{\tau^2\left(\varphi - 1 + 3\,\frac{R'}{8}\right)^2}\right],$$

woselbst

$$R' = \frac{R\,\vartheta'}{p'\,v'}$$

ist. Sind die Angaben in der Tabelle auf S. 469 f. richtig und die Differenzen in den Zahlen der letzten Spalte real und nicht bloss durch Beobachtungsfehler verursacht, so kann R' keine für alle Substanzen gleiche Zahl sein, da es gleich $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$ ist. Nach unserer Theorie würde das annähernd der Fall sein, wenn k im kritischen Zustande bei allen Substanzen gleich ∞ oder einer so grossen Zahl gleich gesetzt werden dürfte, dass $\frac{7k-5}{4k}$ und $\frac{3k-5}{4k}$ sich nur wenig noch von $\frac{7}{4}$ bezw. $\frac{3}{4}$ unterscheiden.

Rechnen wir nach Clausius' Gleichung für Kohlensäure vom kritischen Zustande rückwärts zum normalen, so erhalten wir mit den obigen Werthen für π, φ und den Werthen für die kritischen Daten

$$p = 0{,}9991$$

statt 1, also eine ausgezeichnete Uebereinstimmung. ϑ fänden wir zu

$$\vartheta = 277$$

statt 273, was gleichfalls noch befriedigen kann. An sich scheint also die reducirte Gleichung nach Clausius brauchbar zu sein. Die Bedeutung einer allgemein gültigen Gleichung kommt ihr aber nicht zu, wie van der Waals selbst erkannt hat.

Nur noch die ursprüngliche Gleichung von Clausius lässt eine relativ einfache reducirte Zustandsgleichung ableiten, die aber auch schon nicht mehr nur Zahlencoëfficienten enthält. Nimmt man die Clausius'sche Gleichung in der ihr von Clausius selbst oder von anderen verliehenen Erweiterung, so gelangt man nicht mehr zu einfachen Ergebnissen. Die hier abgeleitete Zustandsgleichung aber führt zu einer brauchbaren reducirten Gleichung lediglich für solche Zustände, welche in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes sich befinden. Eine vollständige reducirte Zustandsgleichung liefert hiernach nur die van der Waals'sche Theorie, aber freilich eine, welche den Thatsachen allgemein sicher nicht entspricht.

Van der Waals hat aus seiner Theorie noch einige Folgerungen gezogen, die das Gesetz der übereinstimmenden Zustände selbst betreffen und die wir noch zu betrachten haben. Das Verfahren, welches er eingeschlagen hat, entspricht dem S. 451 dargelegten.

Nach Satz 40) im Abschnitt 50 haben wir

$$p(v_1 - v_2) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

oder reducirt:

$$\pi(\varphi_1 - \varphi_2) = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \pi\,d\varphi. \tag{21}$$

Stellt man mit Hülfe der reducirten Zustandsgleichung das π unter dem Integralzeichen als Function von φ und τ dar, so erhält man, wie S. 450, eine Gleichung:

$$\pi(\varphi_1 - \varphi_2) = f(\varphi_1, \varphi_2, \tau).$$

Indem man dann φ_1 und φ_2 durch zweimalige Anwendung der reducirten Zustandsgleichung eliminirt, resultirt zuletzt eine Gleichung $\pi = F_1(\tau)$, die reducirte Gleichung der Spannungscurve. Nun soll die reducirte Zustandsgleichung für alle Substanzen die nämliche sein, also sind auch die Functionen f und F für alle Substanzen die nämlichen und hätten nur Zahlencoëfficienten zu enthalten. Aehnlich haben wir durch Elimination von τ einmal aus der reducirten Zustandsgleichung für φ_1, das andere Mal aus der für φ_2 die Gleichungen

$$\varphi_1 = G_1(\pi), \quad \varphi_2 = G_2(\pi).$$

Das sind die Gleichungen der Aeste der Grenzcurve (S. 436), und auch in ihnen sind G_1 und G_2 für alle Substanzen gleiche Functionen mit

nur Zahlencoëfficienten. Hiernach ergäben sich die folgenden, von van der Waals aufgestellten Theoreme:

1. Ist für verschiedene gesättigte Dämpfe die absolute Temperatur der nämliche Theil der kritischen Temperatur, so ist auch die Spannung der nämliche Theil des kritischen Druckes.

2. Ist für verschiedene gesättigte Dämpfe und Flüssigkeiten die absolute Temperatur der nämliche Theil der kritischen Temperatur, so ist auch das specifische Volumen des Dampfes wie der Flüssigkeit der nämliche Theil des kritischen specifischen Volumens.

3. Die Grenzcurven der verschiedenen Körper, in der Weise gezeichnet, dass ihre Culminationspunkte zusammenfallen, fallen vollständig zusammen.

4. Die molekulare latente Wärme, dividirt durch die absolute kritische Temperatur, ist für alle Körper ein und dieselbe Function der reducirten Temperatur.

Wir können noch hinzufügen:

5. Die Isothermen für gleiche reducirte Temperaturen, gezeichnet mit reducirtem Druck und reducirter Temperatur als Coordinaten, fallen für alle Körper zusammen.

Den letzten Satz glaubt Amagat für mehrere Substanzen, als der Erfahrung entsprechend, bezeichnen zu sollen.

Herr Sydney Young hat besonders die beiden ersten Sätze einer eingehenden Prüfung durch die Erfahrung unterzogen[1]). In sorgfältig ausgearbeiteten Tabellen hat er 12 Stoffe, nämlich Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid, Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, Essigsäure mit einander verglichen, indem er zu gleichen reducirten Drucken, Temperaturen u. s. f. die entsprechenden reducirten Temperaturen, Volumina u. s. f. der genannten Stoffe neben einander stellte. Das Resultat ist, dass die van der Waals'schen Sätze nur in einer beschränkten Zahl von Fällen richtig sein können, dass sie aber unter Umständen zu vollständig unrichtigen Ergebnissen führen. Der Beweis scheint mir aus S. Young's Zusammenstellungen mit genügender Nothwendigkeit zu folgen. Wenn nun auch die Sätze von den übereinstimmenden Zuständen allgemein nicht gelten, so hat man doch den Eindruck, als ob sie immer für Gruppen von Substanzen zutreffen, und zwar für Gruppen, innerhalb deren das ideale kritische Volumen zu dem wirklichen für alle Substanzen in dem gleichen Verhältnisse steht, worauf auch Herr S. Young hinzudeuten scheint. Clausius' Gleichung sagt dieses voraus. Nach unserer Theorie würde das bedeuten, dass die Sub-

[1]) Physikalische Revue, Bd. 1, S. 385 ff.

stanzen gleiches k und gleiche Functionen F haben müssen. Eine solche Gruppe bilden nach Herrn S. Young die vier Benzolhalogene; in der That haben alle diese nach der Tafel auf S. 470 fast genau gleiches $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$. Ebenso sollen die Alkohole unter sich und von der Essigsäure weniger abweichen als von den vorgenannten Benzolhalogenen; wirklich bilden sie unter sich eine Gruppe mit grösserem $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$. Indessen ist das noch alles sehr unsicher. Darin nur bestärkt es, dass in der That die Verhältnisszahl $\frac{\mathfrak{v}_0'}{\mathfrak{v}'}$ nicht für alle Stoffe genau gleich gross ist.

Der van der Waals'sche Satz unter 4) über die molekulare latente Wärme erinnert daran, dass auch unsere Theorie eine Gleichung für diese Wärme ergeben hat, die nunmehr einer Discussion unterzogen werden kann. In unseren jetzigen Bezeichnungen war die Gleichung:

$$22_1)\quad Jr = (R_1^* - R_2^*)\vartheta + \left[R_1 b_1 \left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - R_2 b_2 \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right] + U_{i1}^{(0)} - U_{i2}^{(0)},$$

woselbst R_1^*, R_2^*; R_1, R_2 die Werthe der Constanten R^*, R für den Dampf bezw. die Flüssigkeit bedeuten und ähnlich k_1, k_2; b_1, b_2; $U_{i1}^{(0)}$, $U_{i2}^{(0)}$ sich auf die betreffenden Grössen für Dampf und Flüssigkeit beziehen.

Gehen wir nun von Zustandsgleichungen der hier gewählten Form aus, so müssen, wenn Flüssigkeit und Dampf nicht bloss im kritischen Zustande, sondern überhaupt in der molekularen Constitution übereinstimmen, R_1, R_2 und ebenso b_1, b_2 mit einander übereinstimmen. Dagegen können und werden R_1^* und R_2^* von einander durchaus verschieden sein. Dieses erhellt daraus, dass ja selbst bei idealen Gasen die bezeichneten Grössen als proportional der specifischen Wärme bei constantem Druck mit der Temperatur variabel sind (S. 190 f.). Setzen wir

$$23)\quad U_{i1}^{(0)} - U_{i2}^{(0)} = A,\quad R_1^* - R_2^* = B,$$

so wird

$$22_2)\quad Jr = A + B\vartheta + Rb\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right],$$

oder nach 9_1)

$$22_3)\quad Jr = A + B\vartheta + \frac{2(4k')^2}{5(k'-3)(3k'-5)}(7p'v' - 2R\vartheta')\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{7k'-5}{4k'}}\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right]$$

d für $k' = \infty$

4)
$$Jr = A + B\vartheta +$$
$$\frac{32}{15}(7p'v' - 2R\vartheta')\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{7}{4}}\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right].$$

Das dritte Glied rechter Hand ist im Allgemeinen sehr klein. Für asser z. B. beträgt es bei 0^0 etwa 0,1 Calorie, eine Grösse, die in ısehung der bei Bestimmung der Verdampfungswärme möglichen obachtungsfehler kaum in Betracht kommt. Zugleich freilich müssen r folgern, dass r fast genau durch eine lineare Formel nach der soluten Temperatur darzustellen sein müsse. Regnault, der doch n Werth seiner Beobachtungen am besten musste beurtheilen können, t auch in der That eine solche Darstellung für ausreichend erachtet. äteren Forschern jedoch schien diese nicht zu genügen. Da gnault nicht die reine Verdampfungswärme bestimmt hat, sondern se zusammen mit der Wärme, welche zur Erwärmung des Wassers forderlich ist, so muss man die letztere von Regnault's Beobhtungszahlen abziehen. Diese nun hängt von der specifischen Wärme s Wassers ab, in Bezug auf letztere aber sind die Forscher trotz er Bemühungen noch nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen geıgt; und so lange für diese Grösse so differente Angaben vorliegen, e die von Jamin und Amaury einerseits und von Velten andererits, ist es ganz unmöglich, zur Klarheit zu kommen [1]). Indessen rf auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Grösse R nicht Constante in Anspruch genommen werden kann, woraus folgt, dass Darstellung von r doch eigentlich keine lineare Function ergiebt, lbst wenn man nur die beiden ersten Glieder beibehält.

Da im kritischen Zustande $r = 0$ ist, und die auf $A + B\vartheta$ lgenden Glieder sich aufheben, so hätten wir, wenn der Werth von in diesem Zustande mit B' bezeichnet wird:

$$A + B'\vartheta' = 0.$$

Gehen wir nun hinsichtlich der Berechnung der inneren Energie r die Flüssigkeit und für ihren Dampf vom kritischen Zustande aus ıd nehmen an, wozu wir berechtigt sind, dass in diesem Zustande ide Substanzen gleiche innere Energie haben, so wäre $A = 0$, also üsste auch $B' = v$ sein. Das heisst, in diesem Zustande ist $R_1^* = R_2^*$, e zu erwarten steht, und es ist überhaupt

5)
$$Jr = B\vartheta' + C\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right],$$

oselbst

---

[1]) Man sehe die gründliche und mühselige Auseinandersetzung bei üllner l. c. S. 486 bis 506.

$$C = \frac{32}{15}\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{7}{4}}(7p'v' - 2R\vartheta')$$

zu setzen ist.

Dividiren wir jetzt durch ϑ, so hätten wir

$$22_6)\qquad \frac{Jr}{\vartheta} = B\tau + C\frac{1}{\vartheta}\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right].$$

Nun ist das zweite Glied rechter Hand relativ klein, also könn mit grosser Annäherung setzen:

$$22_7)\qquad \frac{Jr}{\vartheta} = B\tau.$$

Das rechtfertigt nahezu den unter 4) angeführten Satz von va Waals, denn B muss als Differenz der Grössen R_1^*, R_2^* umg proportional dem Molekulargewichte sein, und setzen wir

$$B = \frac{\overline{B}}{m},$$

so wäre

$$22_8)\qquad \frac{Jrm}{\vartheta} = \overline{B}\tau.$$

Ist nun auch der früher (S. 456) dargelegte Satz von Tr richtig, wonach bei der Verdampfung unter normalem Atmosp druck und wohl auch bei Drucken, die diesem benachbart $\frac{Jrm}{\vartheta}$ für alle Substanzen eine Constante sein soll, so würde fü Verhältnisse wenigstens $\overline{B}\tau$ für alle Substanzen denselben Werth also $\overline{B}$ umgekehrt proportional der reducirten Temperatur sein wir hätten hiernach überhaupt für diese Verhältnisse

$$R_1^* = \frac{1}{m}\frac{\overline{P}_1}{\tau}, \quad R_2^* = \frac{1}{m}\frac{\overline{P}_2}{\tau},$$

woselbst $\overline{P}$ von der Temperatur unabhängig und so geartet dass $\overline{P}_1 - \overline{P}_2$ für alle Substanzen denselben Werth besässe.

Die weitere Prüfung der hier abgeleiteten Zustandsgleichung wesentlich nur qualitativ sein, da zu den numerischen Rechnung erforderlichen Daten fehlen oder keine hinreichende Sicherheit Zu wie verschiedenen Werthen man auf Grund des vorhandenen achtungsmaterials gelangt, kann an dem Beispiele der Kohlensäu zeigt werden. Setzt man $k' = \infty$ und nimmt für die krit die aus allen vorhandenen Beobachtungen abgeleiteten

$$-\ ^{74}\ \text{Atm.},\quad \vartheta' = 304{,}20,\quad v' = 0{,}00445,$$

erhält man, indem noch $R = \frac{\bar{R}}{m}$ und das Volumen der Kohlensäure er normalen Verhältnissen gleich 505 ccm angesetzt wird, in abso- n Einheiten aus den Gleichungen 8_2) bis 10_2):

$$F_2' v'^{-\frac{4}{3}} = -5485 \times 10^5, \quad F_2' v'^{-\frac{1}{3}} = -12327 \times 10^5,$$

$$F_2' = -16146 \times 10^5, \quad \frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} = 4756{,}2 \times 10^5,$$

$$F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}} = 10688 \times 10^5, \quad F_1' = 23015 \times 10^5,$$

$$Rb \left(\frac{\vartheta}{v'}\right)^{\frac{7}{4}} = 333 \times 10^5, \quad Rb = 13224.$$

Hätten wir dagegen die kritischen Daten allein nach Amagat's mittelungen angesetzt ($p' = 72{,}9$ Atm., $\vartheta' = 304{,}35$, $v' = 0{,}00426$), wäre $F_2' v'^{-\frac{4}{3}}$ wiederum negativ, aber fast doppelt so gross wie der ige Werth herausgekommen und Rb wäre negativ geworden, was zulässig ist. Wären andererseits die kritischen Daten nach An- ews eingesetzt worden ($p' = 75$, $\vartheta' = 304$, $v' = 0{,}0066$), so wäre $'v'^{-\frac{4}{3}}$ positiv geworden, statt wie bisher negativ, Rb wäre sehr ss und auch positiv u. s. f. Dazu kommt noch die Ungewissheit er die Grösse k selbst im kritischen Zustande, geschweige denn in en anderen Zuständen ausser bei niedrigen Drucken, woselbst eine tersuchung wiederum bedeutungslos ist. Kurz, es ist im gegen- rtigen Stande der Wissenschaft ein vergebliches Bemühen, quanti- ive Entscheidungen herbeiführen zu wollen. Auch für die Clau- s'sche Gleichung kann man die abweichendsten Zahlenwerthe für Constanten erlangen, je nach den zu Grunde gelegten Beob- htungen.

Rechnet man die Zustandsgleichung für normale Verhältnisse der hlensäure, also für

$$p = 1 \text{ Atm.}, \quad \vartheta = 273, \quad v = 505, \quad k = 1{,}3,$$

nd setzt für Rb den vorhin angegebenen Werth an, so resultirt

$$\log(pv) = 8{,}70899, \quad \log(R\vartheta) = 8{,}71121,$$

$$\log\left[Rb\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{4,1}{5,2}}\right] = 3{,}91073,$$

raus folgt:

$$pv = 511667000,\quad R\vartheta = 51428900,\quad Rb\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} = 8142,$$

$$\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v} = 2630142,\quad F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}} = 13282 \times 10^5.$$

pv und $R\vartheta$ sind hier selbstverständlich die Hauptglieder, das näch grösste $\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v}$ ist nur etwa $\frac{1}{200}$ davon, das geringste wei mehr als $\frac{1}{6000}$. Im kritischen Zustande überwiegt das Gl $\frac{F_1' + F_2' v^{-\frac{1}{3}}}{v'}$ mit 4756×10^5 dasjenige $p'v'$ mit nur 1592×1 um das Dreifache, und bleibt gegen das $R\vartheta'$ mit 5731×10^5 n wenig zurück. Auch das Glied $Rb\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}$ hat an Bedeutung g wonnen, es ist fast $\frac{1}{5}$ von $p'v'$. Noch mache ich darauf aufmerksa dass $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ im Normalzustande von derselben Grössenordnu ist wie im kritischen; das entspricht der van der Waals'schen u Clausius'schen Gleichung.

Die Rechnung ist nur für ein Gas geführt, für Kohlensäure. M kann sich aber auch sonst des Eindruckes nicht erwehren, als überhaupt das vom Stossvirial herrührende Glied die unbedeutend Rolle spielt und fast nur in der Nähe des kritischen Zustandes, bez bei sehr grossen Drucken, zu berücksichtigen ist. Dagegen darf d von den inneren Kräften herrührende Glied nur in hohen Temper turen und niedrigen Drucken fortgelassen werden. Wie sich die Sac für ganz niedrige Drucke, im sogenannten Vacuum, verhält, ist leid noch völlig ungewiss.

Ueber die Art der Functionen F_1, F_2 können wir auf diese Wege keine Klarheit gewinnen. Im Allgemeinen wird man sie von ϑ linear abhängig ansehen dürfen. Für das Folgende kommt d auch nicht in Betracht.

Von den in unserer Zustandsgleichung vertretenen Grössen i Rb positiv. Die Grösse $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ wird positiv sein, wenn zwisch den Molekeln anziehende Wirkungen bestehen, negativ im entgeg gesetzten Falle. Wenn wir also nicht präjudiciren wollen, so sag wir, dass diese Grösse bei Flüssigkeiten positiv ist, bei Gasen posit sein kann, aber auch negativ. Clausius' Zustandsgleichung in d

Erweiterung nach Clausius selbst oder nach Battelli erfordert in der That einen Durchgang der entsprechenden Grösse von positiven Werthen für niedrige Temperaturen durch Null zu negativen. Dieses ist für Kohlensäure, Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff sicher. Die betreffenden Uebergangstemperaturen liegen sehr hoch, viel höher als die kritischen Temperaturen, so nach Clausius für Kohlensäure bei etwa 730° C., für Aether und Schwefelkohlenstoff nach Battelli gar bei mehr als 10000° C. Aber das Wesentliche ist, dass eine solche Uebergangstemperatur vorhanden ist, oberhalb deren die Anziehungen der Molekeln sich in Abstossungen verwandeln. Unwillkürlich denkt man dabei an Maxwell's Gastheorie, die ja die Annahme einer Abstossung der Molekeln zur Grundlage hat. Nach Clausius und Battelli würde diese Temperatur für alle Drucke in gleicher Höhe liegen, nach der hier angegebenen Gleichung wäre sie von dem Drucke abhängig.

Nun haben wir

$$p v - R\vartheta = R b \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{8}}}{v}.$$

So lange das zweite Glied rechts vom Gleichheitszeichen positiv ist, kann $p v - R\vartheta$ positiv oder negativ sein. Sobald jedoch die Uebergangstemperatur überschritten ist, muss jedenfalls $p v - R\vartheta > v$ sein. Also:

Für alle Gase besteht bei unveränderter Dichte eine Temperatur, oberhalb deren die molekulare Anziehung in Abstossung übergeht. Demnach besteht auch eine Temperatur, oberhalb deren das Product $p v$ jedenfalls grösser ist, als es im idealen Zustande des Gases unter gleichen Umständen wäre. Diese Temperatur ist abhängig von der Dichte.

Gehen wir somit bei bestimmter Dichte von einer Temperatur aus, für welche $p v < R\vartheta$ ist, und steigen zu höheren Temperaturen auf, so muss $p v - R\vartheta$ immer kleiner werden, zuletzt wird es Null und bei noch höheren Temperaturen positiv. Für Wasserstoff scheint die Uebergangstemperatur bei nicht zu hohen Drucken sogar unter 0° C. zu liegen. Dass bei anderen Gasen der bezeichnete Gang der Grösse $p v - R\vartheta$ wirklich stattfindet, davon kann man sich aus den Untersuchungen Amagat's überzeugen. Als Beispiel führe ich folgende aus seinen Angaben für Kohlensäure berechnete Zahlenreihe an. Es ist bei einer constant bleibenden Dichte, welche die bei normalen Verhältnissen um das 100fache übersteigt,

in den Temperaturen						
0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$p v - R\vartheta$						
—0,656,	—0,593,	—0,510,	—0,482,	—0,461,	—0,438,	—0,418,

in den Temperaturen

70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
			$pv - R\vartheta$			
−0,398,	−0,380,	−0,363,	−0,343,	−0,287,	−0,190,	−0,135.

Die Versuche brechen bei 258° C. ab. Aber der Gang der Zahlen lässt deutlich erkennen, dass zuletzt für Kohlensäure $pv - R\vartheta$ positiv wird. Ja, die Temperatur, für welche dieses eintritt, liegt anscheinend nicht einmal sehr hoch, etwa bei 500° C., oder noch niedriger. Ferner tritt nach diesen Amagat'schen Versuchen der Uebergang um so früher ein, je geringer die Dichte ist. Gehen wir ferner von einer Dichte und Temperatur aus, für welche $pv - R\vartheta$ bereits positiv ist, so muss diese Grösse bei unverändert bleibender Dichte mit wachsender Temperatur ständig grösser werden. Auch hier kann ich Bestätigung aus Amagat's Versuchen vorführen. So ist $pv - R\vartheta$ für Wasserstoff in den Temperaturen 0°, 16°, 100°, 200° bei den Dichten $0{,}01069^{-1}$ bezw. $0{,}002713^{-1}$:

0,069, 0,076, 0,101, 0,126,
0,356, 0,381, 0,503, 0,637,

und für Luft bei den nämlichen Temperaturen und der Dichte $0{,}002837^{-1}$:

0,277, 0,424, 0,601, 1,083;

alle Zahlen wachsen mit wachsender Temperatur. Nehmen wir für unsere Functionen, entsprechend früheren Auseinandersetzungen (S. 373), lineare Abhängigkeit von der Temperatur an, so wäre

$$F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}} = A_1 + A_2 v^{-\frac{1}{3}} - \left(B_1 + B_2 v^{-\frac{1}{3}}\right)\vartheta,$$

also die Temperatur, für welche die molecularen Anziehungen gerade verschwinden, um in Abstossungen überzugehen ($pv - R\vartheta$ wechselt selbstverständlich früher das Zeichen):

$$\vartheta = \frac{A_1 + A_2 v^{-\frac{1}{3}}}{B_1 + B_2 v^{-\frac{1}{3}}}.$$

Ob hiernach ϑ mit wachsender Verdichtung zunimmt oder abnimmt, hängt von dem Zeichen von $A_2 B_1 - A_1 B_2$ ab, worüber ich aber nichts auszusagen weiss.

Der absolute Spannungscoëfficient ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\left(\frac{7k-5}{4k} + \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\vartheta \log \frac{\vartheta}{v}\right) - \frac{\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}.$$

Volumen	$\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ (Aethylen) zwischen den Temperaturen						
	0—20°	20—40°	40—60°	60—80°	80—100°	100—137,5°	137,5—198,5°
0,016 666	0,310	0,300	0,300	0,305	0,300	0,285	0,285
0,011 250	—	0,505	0,495	0,490	0,475	0,458	0,459
0,008 333	—	0,735	0,720	0,710	0,720	0,696	0,688
0,006 428	—	1,030	1,035	1,045	1,040	1,018	1,016
0,005 000	—	1,475	1,500	1,525	1,525	1,528	1,498
0,004 166	—	2,080	2,170	2,130	2,220	2,104	2,118
0,003 500	2,975	3,125	3,175	3,175	3,310	3,048	3,025
0,003 000	4,750	4,610	4,715	4,650	4,800	4,413	—
0,002 857	5,145	5,530	5,200	5,375	5,475	—	—

Anders verhält es sich, wenn die Dichte variirt. Gleich das erste Glied $\frac{R}{v}$ ist sehr bedeutend. Die folgenden freilich werden weniger ins Gewicht fallen. Indessen sind sie doch alle positiv, und darum nimmt der absolute Spannungscoëfficient mit wachsender Dichte ständig zu. Uebrigens ist bis jetzt bei keinem Gase eine Abnahme constatirt worden, wiewohl Beobachtungen bis zu 3000 Atmosphären Druck vorliegen, sondern stets nur eine Zunahme. Die Formel widerspricht dem nicht, im Gegentheil lässt sie eine Abnahme zwar zu, aber nur unter Verhältnissen, die sehr unwahrscheinlich sind.

Was den relativen Spannungscoëfficienten $\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ anbetrifft, so nimmt dieser bei constantem v mit wachsender Temperatur auch nach der Formel stetig ab. Bei constanter Temperatur und wachsender Dichte dagegen muss in solchen Temperaturen, für welche $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ positiv ist, so lange wenigstens als k zunimmt, nach der Formel $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ rascher wachsen als p, also der relative Spannungscoëfficient mit wachsendem Drucke zunehmen, später jedoch kann das umgekehrte Verhältniss eintreten, namentlich wenn der Druck so hoch geworden ist, dass bei weiterer Steigerung die Volumenänderung nur noch gering ist.

Hier will ich die Untersuchung abbrechen; ich glaube hinlänglich nachgewiesen zu haben, dass man aus dem Virialprincipe Zustandsgleichungen ableiten kann, die den Erfahrungen mindestens qualitativ entsprechen. Entscheidende quantitative Prüfungen vorzunehmen und, nothgedrungen noch unbestimmt gelassene, Functionen in den Zustandsgleichungen zu ermitteln, muss der Zukunft vorbehalten bleiben, die Gegenwart bietet dazu die Mittel noch nicht.

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. Dr. B. WEINSTEIN

ZWEITER BAND

ABSOLUTE TEMPERATUR
DIE FLÜSSIGKEITEN — DIE FESTEN KÖRPER
THERMODYNAMISCHE STATIK UND KINETIK
DIE (NICHT VERDÜNNTEN) LÖSUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
190[illegible].

ANKÜNDIGUNG.

Die Lehre von der Wärme hat in den letzten Jahrzehnten durch die Arbeiten von **Villard Gibbs**, **v. Helmholtz**, **Planck**, **Duhem**, **Ostwald** und Anderen eine durchgreifende Aenderung erfahren, durch welche es ermöglicht worden ist, Gebiete, die ihr vorher fern gelegen haben, so insbesondere die Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie, in sie einzubeziehen. Ein zusammenfassendes Lehrbuch hat bisher gefehlt. Der Verfasser hat sich zum Ziele gesteckt, ein solches in möglichster Vollständigkeit zu schreiben. Da eine praktische Anwendung der Lehren ohne Kenntniss der Bedingungen, welche das Verhalten der Körper regeln, nicht zu erzielen ist, hat der Verfasser auch die Theorie der Zustandsgleichung der Körper eingehend behandelt. Hierzu war es erforderlich, die Kinetik der Körper einzubeziehen, und dieses ist im vorliegenden Werke in ziemlich umfassender Weise geschehen. Demnach enthält dieses Werk nicht allein die **Thermodynamik**, sondern auch die **Kinetik**, beide so weit durchgearbeitet, als es mit den vorhandenen Mitteln sich ermöglichen liess. Eine grosse Zahl von Untersuchungen sind neu und rühren vom Verfasser selbst her. Ueberall ist auf genaue Prüfung und Anwendung der Theorie Werth gelegt, daher enthält das Werk eingehende numerische Berechnungen, sei es die Anwendung der mathematischen Formeln darzuthun, sei es zu ermitteln, ob eine Hypothese der Erfahrung entspricht. Derartige Berechnungen betreffen besonders die Zustandsgleichungen und sind hier vor allem nöthig, weil es sich um einen der wichtigsten Theile der Physik handelt, in welchem noch sehr viel Unklarheit herrscht. Wiewohl hiernach das Werk nirgend selbst den schwierigeren, mathematischen Untersuchungen aus dem Wege geht und die Theorien analytisch in allen Consequenzen verfolgt, ist es doch auch praktisch angelegt, da den Darlegungen über Erfahrungen gleicher Raum gegönnt ist wie denen über die Theorien. Selbstverständlich konnte es sich dabei nicht um Auseinandersetzungen handeln, welche lediglich dem Gebiete der Experimentalphysik angehören; wegen dieser ist auf die bekannten Lehrbücher verwiesen. Ein sehr eingehendes Inhaltsverzeichniss soll die Brauchbarkeit des Buches erhöhen.

Das Werk ist insbesondere für **Physiker** und **Chemiker** geschrieben, doch werden auch **Astronomen** und **Meteorologen** manches finden, was für sie von Interesse ist.

Der vorliegende zweite Band behandelt zunächst die Theorie der absoluten Temperatur, und zwar nach der thermodynamischen, wie nach der thermokinetischen Definition. Es werden für Luft und Kohlensäure auch zahlenmässige Beziehungen zu conventionellen Temperaturscalen festgestellt. Dann folgt die Theorie der Flüssigkeiten und die der festen Körper. Die Ausführung schliesst sich an die der Gase im ersten Bande an. Zur Sprache kommen also die Zustandsgleichungen, die Capillaritäts-, Reibungs- und Wärmeleitungsverhältnisse, die specifischen Wärmen, Diffusion, Osmose, Bewegung und Deformation, Aenderung des Zustandes u. s. f. Ein weiteres Capitel dient der Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts und der thermodynamischen Aenderungen und bezieht sich auch auf die nicht umkehrbaren Vorgänge. Es bildet eine genauere Ausführung der im ersten Bande enthaltenen allgemeinen Theorie und dient auch zur schärferen Fassung der thermodynamischen Principe. Endlich das letzte Capitel beschäftigt sich mit den nicht verdünnten Lösungen und behandelt alle für Lösungen überhaupt wichtigen Fragen. Ueberall sind zur Klarstellung der Theorieen die in Betracht kommenden experimentellen Ergebnisse in grossem Umfange und genauer Bearbeitung eingeflochten. Physik und Chemie sind in gleicher Weise berücksichtigt.

Braunschweig, im März 1903.

Friedrich Vieweg und Sohn.

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

ZWEITER BAND

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. Dr. B. WEINSTEIN

ZWEITER BAND

ABSOLUTE TEMPERATUR
DIE FLÜSSIGKEITEN — DIE FESTEN KÖRPER
THERMODYNAMISCHE STATIK UND KINETIK
DIE (NICHT VERDÜNNTEN) LÖSUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1903

H. S.

VORWORT.

Der erste Band dieses Werkes hat bei meinen Fachgenossen im Allgemeinen eine freundliche Aufnahme gefunden. Von einer sehr hervorragenden Stelle ist diesem Bande allerdings ein Vorwurf daraus gemacht worden, dass er die Thermodynamik mit der Kinetik zusammen behandelt und sind ihm Muster für andere Behandlungsweisen entgegengehalten worden. Es lässt sich darüber nichts sagen, da jeder Verfasser, wenn er auf Eigenart nicht verzichten will, auch seine eigene Methode anwenden darf. Es kommt dann nur darauf an, dass er sie gewissenhaft und gründlich zur Ausführung bringt. Dass unter Umständen für Lernende eine Methode sich besser eignet als eine andere, darf zugegeben werden; aber die ganze Anlage des Werkes thut es dar, dass es nicht meine Absicht gewesen ist, für ganz Ununterrichtete zu schreiben; ich habe sehr erhebliche Kenntnisse mathematischen und physikalischen Inhalts und auch eigene Beurtheilung der Aufstellungen durch den Leser vorausgesetzt. Ausserdem kam es mir überall auf das Wesen der Sache an, und namentlich auch darauf, dem Leser zu zeigen, wie man sich bemüht hat, sich auch gewisse Bilder von den Vorgängen zu schaffen, und man thut der Thermodynamik Unrecht, wenn man ohne Zuhülfenahme von Betrachtungen uns dem Gebiete der Kinetik von ihr irgend welche Vorstellungen — ich will entgegenkommend sagen uns gewohnter und lieb gewordener Art — erwartet; sie ist solche zu liefern ihrer ganzen Anlage nach nicht im Stande. Dazu kommt, dass der Werth der Thermodynamik gegenwärtig öfter ebenso überschätzt wird, wie es früher bei dem Werth der Kinetik der Fall gewesen ist. Die Thermodynamik ist noch keineswegs ein sicheres Leitseil durch das Wirrsal der Vorgänge; ihre Grundlagen sind zum

Theil so dunkel, dass ja von hervorragendsten Forschern Zweifel gegen sie geltend gemacht sind. Einstweilen, scheint es mir, müssen sich die beiden Wissenszweige Thermodynamik und Kinetik noch gegenseitig stützen, jede verleiht der anderen Halt. Es ist nicht einmal richtig, dass man die praktischen Schlussformeln in der Thermodynamik immer erhalten kann; man bedarf überall einer Reihe von Nebenlehren, die meist durchaus bestimmte Vorstellungen verlangen. Diese durch nackte Formeln zu ersetzen, wird Wenige befriedigen.

Der zweite Band, den ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, ist nach derselben Methode gearbeitet wie der erste. Doch habe ich noch mehr Werth auf Berücksichtigung des Erfahrungsmaterials gelegt. Der Leser wird eine Menge von Tabellen und Zusammenstellungen finden, mehr vielleicht, als er in einem Werke, das doch vornehmlich der Theorie gewidmet ist, erwarten dürfte. Damit hoffe ich besonders meinen engeren Fachgenossen von der Physik zu Gefallen gewesen zu sein, denn die Angaben gehören auch zum grossen Theil dem Gebiete der Chemie oder der physikalischen Chemie an. Die Literatur habe ich nach Möglichkeit berücksichtigt. Irgend annähernd vollständige Ausnutzung der Literatur ist gegenwärtig gänzlich unmöglich. Die Zahl der Arbeiten ist ins Ungeheure gewachsen, und oft genug muss man viele studiren, ehe man eine für den Zweck brauchbar findet. Dazu kommt, dass unsere jüngeren Gelehrten sich vielfach einen schweren, dunkeln Styl angewöhnt haben; die Schüler der grossen Lehrer setzen vieles als bekannt voraus, was sie von ihren Lehrern gehört haben mögen, was aber den anderen fremd ist. Auch die Darstellungsmethoden werden häufig sehr einseitig ausgebildet und angewendet. Bei bekannten Darstellungsmethoden schadet das nichts, bei unbekannten hat man seine liebe Mühe und Noth. Wenn in diesem Werke einiges übergangen oder nicht dargelegt ist, so geschah es entweder, weil der Verfasser den Werth anders bemessen hat als der Urheber, oder weil hervorragende Werke vorhanden sind, welche schon eine erschöpfende Darstellung geben, wie das ausgezeichnete Werk des Herrn Ostwald. Was der Verfasser von Eigenem gegeben hat, wird der kundige Leser selbst finden, hier erwähnen will ich nur die Theorie der absoluten Temperatur und die der festen Körper. Die Namen

der Urheber bestimmter Lehren oder bestimmter Ergebnisse zu erwähnen, ist, glaube ich, nie unterlassen worden.

Der Band führt die Thermodynamik bis zu der Theorie der nicht verdünnten Lösungen. Die Theorie der verdünnten Lösungen wird zusammen mit den Lehren der Elektrolyse und verwandter Gebiete in einem weiteren Bande behandelt werden.

Der Verlagsbuchhandlung muss ich an dieser Stelle meinen Dank für die ausserordentliche Sorgfalt, mit der sie mir bei der Herstellung dieses auch typographisch sehr schwierigen Werkes behülflich gewesen ist, aussprechen.

Charlottenburg, im Januar 1903.

Weinstein.

Elftes Capitel.

Die festen Körper.

Zwölftes Capitel.

Thermodynamische Mechanik und nicht umkehrbare Vorgänge.

Dreizehntes Capitel.

Die Mischungen und Lösungen.

Neuntes Capitel.

Die absolute Temperatur.

Den weiteren Betrachtungen schicke ich eine Auseinandersetzung über die absolute Temperatur voraus, welche auch die im ersten Bande gegebenen Theorieen vervollständigen soll. Es ist aber zu bedauern, dass, wiewohl die Wissenschaft schon seit Jahrzehnten darauf dringt, die Lehre von der absoluten Temperatur, die als solche ziemlich vollständig gegeben werden kann, auch quantitativ für Messungen fruchtbar zu machen, doch noch so wenig geschehen ist, ihren Bedürfnissen nachzukommen. Die Grösse der experimentellen Arbeit, die hierzu erforderlich ist, schreckt. Näherungsrechnungen kann man freilich bereits jetzt ausführen. Wir unterscheiden aber nach Seite 11 des ersten Bandes zwischen der thermodynamischen absoluten Temperatur und der thermokinetischen.

54. Thermodynamische Temperaturscala.

Zur Ermittelung der thermodynamischen absoluten Temperatur kann jede Gleichung der Thermodynamik dienen, in welcher die absolute Temperatur ϑ explicite vorkommt; Zahlenangaben werden erhalten, indem man für die betreffenden Grössen Ausgangsbeträge festsetzt. William Thomson, jetzt Lord Kelvin, gebührt das Verdienst, zuerst auf eine solche Möglichkeit der Festsetzung einer absoluten Temperaturscala hingewiesen zu haben. Die einfachsten Vorgänge, die zu solchen Gleichungen führen, wären die umkehrbaren. Diese ergeben für die Temperatur [Bd. I, Seite 75, Gleichung 2)] allgemein

$$1_1) \qquad \vartheta = \frac{\varDelta Q}{\varDelta S},$$

also die Temperatur gleich der vom System im unendlich kleinen umkehrbaren Process gewonnenen Wärme dividirt durch den Entropiezuwachs des Systems, und es ist bemerkenswerth, dass diese Beziehung allein aus dem zweiten Hauptsatz fliesst, wie ja überhaupt der Begriff der thermodynamischen absoluten Temperatur sich allein aus diesem

Hauptsatz ergab. Führt man noch den ersten Hauptsatz ein, so wäre [Bd. I. Seite 89. Gleichung 69_1)]

$$1_2)\qquad \vartheta = \frac{dU - dW}{JdS},$$

worin die äussere Energieänderung dW eine lineare Function der nämlichen Differentiale sein muss, von denen die innere Energieänderung und die Entropieänderung selbstverständlich solche sind. Führt man das thermodynamische Potential F ein, so kann man sogar ϑ durch endliche Grössen darstellen, nach Gleichung 74) auf Seite 90 des I. Bandes wird dann

$$1_3)\qquad \vartheta = \frac{U - F}{JS}.$$

$U - F$ ist die gebundene Energie des Systems (Seite 90 des I. Bandes). Allgemein verwendbar sind diese Gleichungen nicht, weil die einzelnen darin enthaltenen Grössen nicht messbar sind. Die unbequemste Grösse ist die Entropie S. Kennen wir aber von dem System etwa drei Zustände, von denen wir bestimmt wissen, dass ihnen allen die gleiche Entropie zukommt, und nennen die zugehörigen Werthe der anderen Grössen ϑ', U', F'; ϑ, U, F; ϑ'', U'', F'', so wäre

$$2)\qquad \frac{\vartheta - \vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'} = \frac{U - U' - (F - F')}{U'' - U' - (F'' - F')},$$

ϑ', U' und F' sind offenbar Ausgangswerthe für ϑ, U und F; wir können ϑ, U, F von diesen Ausgangswerthen rechnen.

Zwischen den Temperaturen in den drei isentropischen Zuständen besteht alsdann dasselbe Verhältniss wie zwischen den entsprechenden gebundenen Energieen. Ich werde bald zeigen, wie man von vorstehender Beziehung, wenn auch in etwas anderer Form, zur Construction einer absoluten Temperaturscala Gebrauch machen kann. Macht man in weiterer Specialisirung den Zustand des Systems abhängig von den gewöhnlichen Variabeln Druck, Volumen und Temperatur, so hat man noch

$$3_1)\qquad \vartheta = \frac{1}{J}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v;\ \text{[Bd. I, S. 99, Gleichung 83)]},$$

$$3_2)\qquad \vartheta = \frac{1}{J}\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v};\ \text{[Bd. I, S. 100, Gleichung 87)]},$$

$$3_3)\qquad \vartheta = -\frac{1}{J}\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_U}{\left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_S};\ \text{[Bd. I, S. 101, Gleichung 92)]}.$$

Solche Gleichungen lassen sich noch mehr angeben, z. B. auch durch die specifischen Wärmen. Das einfachste Verfahren zur Her-

stellung einer absoluten Temperaturscala scheint mir das folgende zu sein.

Man lässt einen Körper umkehrbare Kreisprocesse durchmachen (etwa Carnot'sche, Seite 23 in Bd. I), die alle gleich geartet sind. Zunächst lässt man ihn dabei einer Wärmequelle von der Temperatur ϑ_1 die Wärme Q_1 entziehen, einer anderen von der Temperatur ϑ_2 die Wärme Q_2 mittheilen. Es seien erstens die beiden Wärmequellen schmelzendes Eis und siedendes Wasser, die dem siedenden Wasser entzogene Wärme sei Q_{100}, die dem schmelzenden Eis mitgetheilte Q_0, die Arbeit, die vom Körper geleistet wird, ist

$$J(Q_{100} - Q_0) = A.$$

Die Temperatur des schmelzenden Eises nennen wir ϑ_0, die des siedenden Wassers ϑ_{100}. Wir theilen die Arbeit A in 100 gleiche Theile, behalten das schmelzende Eis bei und suchen eine andere Wärmequelle, die so beschaffen ist, dass, während der Körper an das schmelzende Eis wieder die Wärme Q_0 abgiebt, er der neuen Wärmequelle so viel Wärme entzieht, um die Arbeit $\frac{1\,A}{100}$ leisten zu können. Die Temperatur ϑ_1 dieser Wärmequelle nennen wir 1^0 höher als die des schmelzenden Eises, also $\vartheta_1 = \vartheta_0 + 1^0$. Nun suchen wir eine weitere Wärmequelle, die so beschaffen ist, dass, während der Körper an das schmelzende Eis wieder die Wärme Q_0 abgiebt, er dieser neuen Wärmequelle so viel Wärme entzieht, um die Arbeit $\frac{2\,A}{100}$ leisten zu können. Die Temperatur ϑ_2 dieser neuen Wärmequelle nennen wir 2^0 höher als die des schmelzenden Eises. So fahren wir im Aufsuchen von immer weiteren Wärmequellen fort, indem wir den Körper immer einen solchen Process durchmachen lassen, dass das schmelzende Eis dabei stets die nämliche Wärme Q_0 erhält, den anderen Wärmequellen aber je so viel Wärme entzogen wird, dass der Körper ferner $\frac{3\,A}{100}$, $\frac{4\,A}{100}$, . . . Arbeit leistet. Die Temperaturen nennen wir um 3^0, 4^0 . . . höher als die des schmelzenden Eises. Auf diese Weise haben wir offenbar eine Scala zur Ermittelung der absoluten Temperatur irgend eines beliebigen Körpers gewonnen; indem wir den Körper mit den so hergestellten Wärmequellen nach einander in Berührung bringen, schreiben wir ihm die Temperatur derjenigen Wärmequelle zu, mit der er von selbst in keinen Wärmeaustausch tritt. Die absoluten Temperaturgrade sind

$$\vartheta_0,\ \vartheta_0 + 1^0,\ \vartheta_0 + 2^0,\ \vartheta_0 + 3^0, \ldots, \vartheta_0 + 100^0,\ \vartheta_0 + 101^0 \text{ u. s. f.}$$

ϑ_0, die absolute Temperatur des schmelzenden Eises, kann willkürlich angesetzt werden.

William Thomson hat verschiedene Methoden zur Ableitung einer absoluten Temperaturscala gegeben. Die erste Methode bedient

[illegible] für einen umkehrbaren Kreisprocess in der Form

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

wo Q_1 die vom Körper in diesem Process gewonnene, Q_2 die darin verlorene Wärmemenge bedeutet. Die Temperatur eines Körpers in einem Zustande setzt man zu der in einem anderen Zustande im gleichen Verhältniss wie die Wärmemenge, welche beim Uebergang des Körpers aus dem ersten Zustande in den zweiten von ihm gewonnen, zu der Wärmemenge, welche von ihm beim Rückgang aus dem zweiten in den ersten Zustand verloren wird, wenn Uebergang und Rückgang in einem umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocess geschehen. Das Beispiel, welches Thomson giebt, ist dasjenige, welches zu der Clapeyron'schen Gleichung für eine Flüssigkeit und ihren Dampf führt. Nach Seite 120, Gleichung 29) des ersten Bandes ist

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = (v_1 - v_2)\frac{dp}{r},$$

somit

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 e^{\int_{p_1}^{p_2} \frac{v_1 - v_2}{r} dp}$$

p_1, ϑ_1 sind Druck und Temperatur des Dampfes und der Flüssigkeit im ersten Zustande beim Beginn des Processes, p_2, ϑ_2 die im zweiten Zustande, v_1, v_2 bedeuten das jeweilige Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit in den einzelnen Stadien zwischen dem ersten und zweiten Zustande, r ist die latente Verdampfungswärme. Man sieht, dass ϑ_2 durch ϑ_1 berechnet werden kann, wenn durch vorgängige Experimente festgestellt ist, in welcher Weise v und r von p abhängen. Alsdann kann man zu jedem p_2 ein ϑ_2, durch die obige Formel berechnet, zuordnen und so ein Druckthermometer construiren, wie es von Thomson theoretisch projectirt ist. Thomson giebt noch ein zweites allgemeineren Verfahren an.

Da in der Natur umkehrbare Kreisprocesse kaum hinreichend genau realisirbar sind, und die Erörterungen also mehr theoretisch als praktisch sein können, scheint mir die oben auseinandergesetzte Methode der Construction einer thermodynamischen Temperaturscala für das Verständniss bequemer. Eine praktische Scala kann nur auf Grund nicht umkehrbarer Processe gewonnen werden. Der einzige bisher hinreichend studirte nicht umkehrbare Process ist der von Thomson und Joule erdachte.

---

[1]) Elasticity and Heat being articles contributed to the encyclopaedia britannica, Edinburg 1880.

Diese Forscher haben in ihren Abhandlungen[1]) „On the thermal effect of fluids in motion“ die Veränderungen untersucht, welche in einem Gase vor sich gehen, das von einer Stelle zu einer anderen, wo ein niederer Druck herrscht, langsam überströmt, während es Wärme weder zu sich zieht noch abgiebt. Sie brachten in die Mitte einer cylindrischen Röhre einen dicken und dichten Wattepfropf und setzten das untere Ende der Röhre durch eine Leitung mit einer Druckpumpe in Verbindung, während sie das obere Ende frei in die Luft ausmünden liessen. Durch die Pumpe wurde das bestimmte Gas, mit dem operirt werden sollte, in das Rohr gepresst und der Druck p, der gleichzeitig in der Pumpe und im unteren Theil des Rohres herrschte, so regulirt, dass das Gas in schwachem Strome durch den Wattepfropf in den oberen Theil der Röhre, wo der Druck p_1 der der Atmosphäre war, zog. In dem Stopfen, also an der Uebergangsstelle aus dem einen Druck zu dem anderen, ist die Bewegung des Gases ein wenig turbulent und rechnungsmässig nicht recht zu verfolgen. Dort reibt das Gas gegen die Fasern der Watte und entwickelt dadurch Wärme, verbraucht aber dieselbe sofort, indem es sich gleichzeitig von dem dem Drucke p entsprechenden Volumen v zu dem zum Drucke p_1 gehörigen Volumen v_1 ausdehnt. Wenn das Gas ein ideales ist, entspricht die während der Ausdehnung durch Reibung entstandene Wärmemenge genau der durch die Arbeit bei der Ausdehnung verbrauchten. Ist das aber nicht der Fall, so wird von jener Wärmemenge entweder etwas übrig bleiben und das Gas ein wenig erwärmen (wie das bei dem Wasserstoff der Fall sein soll), oder es wird noch etwas daran fehlen, und dann wird die Temperatur des Gases ein wenig sinken (so bei Luft, Kohlensäure u. s. f.). Ziehen wir also die etwa entstehende Temperaturänderung des Gases bei dem Uebergange von dem Volumen v zu dem v_1 in Rechnung und geben zugleich dem Strom eine geringe Geschwindigkeit, so dass wir von seiner Bewegungsenergie absehen können, dann dürfen wir die Vorgänge in dem Stopfen ganz ausser Acht lassen und haben nur die Zustände des Gases in den beiden Theilen des Rohres in genügender Entfernung von ihrer Trennungsstelle in Betracht zu ziehen.

Ist q der Querschnitt der unteren Röhre und u die Geschwindigkeit des Gasstromes, so ist die in der Zeit dt durch diesen Querschnitt gehende Gasmenge $qudt$, und die Arbeit, die die Pumpe leisten muss, um diesen Durchgang zu bewerkstelligen, $pqudt$, somit die Gesammtarbeit bei dem Durchpressen einer Masseneinheit Gas

$$\int p dv = \int p q u dt,$$

d. i., weil p constant ist, gleich pv.

Wenn das Gas aus dem Stopfen ausgetreten ist, hat es das Volumen

---

[1]) Phil. Transactions 1853, 1854, 1863.

[illegible] p_1 vor sich her, vollführt also selbst eine Arbeit

$$\int p_1 dv_1 = p_1 \int dv_1 = p_1 v_1.$$

Die gewonnene Arbeit ist hiernach

$$\Delta W = p_1 v_1 - p v,$$

woraus man für sehr kleine Aenderungen ziehen würde

$$d W = d(p v).$$

Ferner wird, da das Gas zugleich sich ausdehnt und sich abkühlt oder erwärmt, eine Aenderung der inneren Energie desselben eintreten. Eine Compensation durch Wärmezufuhr sollte nicht stattfinden, mithin muss die Arbeitsleistung ΔW auf Kosten der Energieänderung ΔU vor sich gehen, so dass

$$0 = d W - d U$$

wird. Nun ist (Bd. I, Seite 77 und 89)

$$d U = J c_v d\vartheta - (J c_? - p) d v$$

oder wegen Gleichung 58) auf Seite 86 von Bd. I

$$d U = J c_v d\vartheta - \left(\vartheta \frac{d p}{d \vartheta} - p\right) d v.$$

$$d W = d(p v).$$

Man hat also

5) $$J c_v \frac{d\vartheta}{d v} - \left(\vartheta \frac{d p}{d\vartheta} - p\right) - \frac{d(p v)}{d v} = 0.$$

Ist nun ϑ die Temperatur des Gases am Ende des Versuches und $\vartheta + \delta$ die am Anfang desselben, so dass δ die Temperaturänderung angiebt, welche bei dem Uebergange des Gases aus dem Drucke p zu dem p_1 stattfindet, so hat man ferner $d\vartheta = d\delta$, und damit wird

5₁) $$\vartheta \frac{d p}{d \vartheta} = p - J c_v \frac{d\delta}{d v} - \frac{d(p v)}{d v}.$$

Die Gleichung stammt von Jochmann her, der auf Grund des Thomson-Joule'schen Versuches zuerst eine strenge Ableitung für die absolute Temperaturscala gegeben hat [1].

Nimmt man statt v und ϑ die p und ϑ als Variabele, so folgt

6₁) $$J c_p \frac{d\vartheta}{d p} - \left(\vartheta \frac{d v}{d \vartheta} - v\right) = 0,$$

welcher Gleichung sich Thomson und Joule bedient haben.

---

[1]) Beiträge zur Theorie der Gase, erschienen im Programm des Kölnischen Realgymnasiums. Berlin 1859 und in Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik. Bd. 5. S. 24 bis 39 u. 96 bis 131. Ich citire nach dem Programm.

Beide Gleichungen sind, wie man sieht, Differentialgleichungen für ϑ. Da man ϑ nicht messen kann, so vermag man auch nicht die einzelnen darin enthaltenen Grössen als Functionen von ϑ anzugeben. Denkt man sich aber, dass die absolute Temperaturscala nur als Function einer conventionellen Temperaturscala t dargestellt werden kann, für welche die Abhängigkeit aller Grössen von ihren Angaben bekannt ist, und beachtet, dass

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{dp}{dt}\frac{dt}{d\vartheta}, \quad \frac{dv}{d\vartheta} = \frac{dv}{dt}\frac{dt}{d\vartheta}$$

ist, so gehen die beiden Gleichungen unter 5) und 6) über in

5_2) $$\vartheta\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{dp}{dt}}\left(p - Jc_v\frac{d\delta}{dv} - \frac{d(pv)}{dv}\right),$$

6_2) $$\vartheta\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{dv}{dt}}\left(v + Jc_v\frac{d\delta}{dp}\right),$$

woraus dann durch Intergration ϑ als Function von t folgen würde, da man c_v, c_p, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, p, pv, δ als Function von t sollte darstellen können. Definirt man z. B. t durch ein Thermometer nach constantem Volumen von demselben Gase, auf das sich die hier behandelten Versuche beziehen, so ist $\frac{dp}{dt}$ constant, und die erste Darstellung lässt bequem die absolute Temperatur nach einem solchen Thermometer mit constantem Volumen ermitteln. Aehnlich würde die zweite Darstellung die Messung der absoluten Temperatur auf ein Thermometer mit constantem Druck reduciren. Jochmann hat auf diese Weise die erste Gleichung verwendet. Thomson und Joule dagegen nehmen an, dass man in der Function, welche δ von der absoluten Temperatur ϑ abhängig macht, diese absolute Temperatur durch den Näherungswerth $273{,}7 + t$ ersetzen darf. Alsdann wird die Gleichung sofort intergrabel. Sie fanden aus ihren Versuchen, dass die Grösse δ bis zu 6 Atmosphären Anfangsdruck proportional ist der Druckdifferenz $p - p_1$ des Gases in seinem Anfangs- und Endzustande und wohl bis nahe 100° umgekehrt proportional dem Quadrate von $273{,}7 + t$, also setzten sie [1])

$$\delta = (p - p_1)\frac{d}{(273{,}7 + t)^2},$$

woselbst d eine Constante sein soll.

---

[1]) Sie nahmen den absoluten Nullpunkt bei — 273,7 an.

$$6_3) \qquad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{dv}{dt}} \left(v + Jc_p \frac{d}{(273{,}7 + t)^2} \right).$$

Die Formel für δ stammt eigentlich in etwas anderer Form von Rankine her [1]). Als Function der absoluten conventionellen Temperatur wäre nach ihm

$$\frac{d\delta}{dp} = \frac{\lambda}{Jc_p} \frac{1}{(273{,}7 + t)^2}.$$

Thomson und Joule nehmen einfacher $\frac{\lambda}{Jc_p}$ constant gleich d an. Rechnet man aber die Thomson-Joule'schen Versuchsdaten einmal nach ihrer Formel, sodann nach der von Rankine, so findet man, dass letztere auf sie besser passt wie erstere. Als Beispiel nehme ich Kohlensäure. Wir haben für dieses Gas

nach Regnault [2]): $c_p = 0{,}1871 + 0{,}000\,272\,t$
nach E. Wiedemann [3]): $c_p = 0{,}1961 + 0{,}000\,211\,t$

und damit die folgende Zusammenstellung:

t	$\frac{d\delta}{dp}$ beobachtet ° C.	berechnet: c_p constant		berechnet: c_p nach Regnault		berechnet: c_p nach Wiedemann	
7,1	1,309	1,214	− 95	1,284	− 25	1,265	− 44
35,6	1,020	1,002	− 18	1,014	− 6	1,012	− 8
54,0	0,883	0,892	+ 9	0,884	+ 1	0,885	+ 2
95,5	0,643	0,703	+ 60	0,660	+ 17	0,670	+ 27

Aus den neben die berechneten Zahlen hingeschriebenen Differenzen derselben gegen die beobachteten erhellt zunächst freilich, dass weder die Rankine'sche noch die Thomson'sche Formel die Grösse $\frac{d\delta}{dp}$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen im Stande ist; sie zeigen aber unzweideutig, dass man jedenfalls besser thut, für $\frac{d\delta}{dp}$ die Rankine'sche Darstellung beizubehalten. Während nun aus

---

1) Philosophical Transactions 1854, S. 337.

2) Relation des expériences, Tome II, p. 128, dort ist freilich für c_p eine quadratische Gleichung angesetzt, die obige lineare genügt ebenso gut.

3) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 25.

der Thomson'schen Annahme über c_p in absoluter Temperatur folgt:

$$\vartheta \frac{dv}{d\vartheta} = \left(v + \frac{1}{Jc_p} \frac{d}{\vartheta^2}\right),$$

woraus sich dann weiter die im ersten Bande, Seite 368 unter 4) mitgetheilte Form der Zustandsgleichung ergiebt, liefert die Rankine'sche Annahme die an der gleichen Stelle unter Rankine's Namen bezeichnete Beziehung 3).

Ich will nun im nachfolgenden, wie es in meiner Dissertation geschehen ist — da das Schicksal von Dissertationen ist, zu verschwinden — jedenfalls unbeachtet zu bleiben — die Rechnungen für die Jochmann'sche Formel ausführen, indem ich dabei dem Fortschritt der Experimentalwissenschaft entsprechend, schärfere Zahlenangaben zu Grunde lege und Vernachlässigungen, die Jochmann eingeführt hat, fallen lasse. Selbstverständlich muss ich wegen der Einzelrechnungen auf jene Dissertation verweisen.

Es soll also t die Temperaturangabe eines in schmelzendem Eis gefüllten Gasthermometers nach constantem Volumen bedeuten. Ist p_0, p_{100} der Druck des Gases bei 0° bezw. 100° und p der bei der Temperatur t, so giebt diese Definition von t

$$p = p_0 \left(1 + \frac{p_{100} - p_0}{100 p_0} t\right) = p_0 (1 + \beta t),$$

also zunächst

$$\frac{dp}{dt} = p_0 \beta$$

und

$$pv = p_0 v (1 + \beta t).$$

Die Grösse p_0 hängt von v ab, das heisst von der Dichte des Gases im Gasthermometer, und nicht minder die Grösse β. Die Beziehungen, zu denen wir gelangen, müssen also für unter verschiedenem Druck gefüllte Thermometer verschieden sein. Ferner ist zu beachten, dass bei der Anwendung der Jochmann'schen Formel auf die Thomson-Joule'schen Versuche statt t zu setzen ist $t + \delta$, falls t die Endtemperatur bedeutet, nach alledem wird

$$\frac{d(pv)}{dv} = (1 + \beta t) \frac{d(p_0 v)}{dv} + p_0 v \beta \frac{d\delta}{dv} + p_0 v t \frac{d\beta}{dv}.$$

Der Normaldruck sei P, so ist nach Thomson und Joule, und sehr angenähert auch nach Eduard Natanson[1])

$$\delta = \mathfrak{b} \frac{p - p_1}{P},$$

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 31, S. 502.

wo $\mathfrak{b}$ nur noch von der Anfangstemperatur abhängt, somit nach einigen leichten Reductionen

$$\frac{d\delta}{dv} = \frac{\mathfrak{b}\left((1 + \beta t)\frac{dp_0}{Pdv} + \frac{p_0}{P}t\frac{d\beta}{dv}\right)}{1 - \mathfrak{b}\beta\frac{p_0}{P}}.$$

Alles zusammen ist also

$$7)\quad \vartheta\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{p_0\beta}\Bigg[p_0(1 + \beta t) - (Jc_v - p_0 v\beta)\,\mathfrak{b}\,\frac{(1 + \beta t)\frac{dp_0}{Pdv} + \frac{p_0}{P}t\frac{d\beta}{dv}}{1 - \mathfrak{b}\beta\frac{p_0}{P}} - (1 + \beta t)\frac{d(p_0 v)}{dv} - p_0 v t\frac{d\beta}{dv}\Bigg].$$

Das Gasthermometer sei ein Luftthermometer, welches unter Normaldruck, wofür $v = V$ sei, gefüllt ist. Aus **Regnault's** Beobachtungen über die Compressibilität der Luft, wofür drei nach verschiedenen Methoden ausgeführte Messungsreihen vorliegen, hat man zunächst

$\frac{V}{v}$	$\frac{p_0 v}{PV}$			
	1	2	3	Mittel
2,58 71	0,997 79	0,998 48	0,999 45	0,998 57
5,17 43	0,995 15	0,996 08	0,998 35	0,996 53
10,34 85	0,991 48	0,991 82	0,995 31	0,992 87
20,69 70	0,985 70	0,985 31	0,986 22	0,985 74

Die Mittelzahlen lassen sich durch eine Interpolationsformel

$$\frac{p_0 v}{PV} = 1 - 0{,}000\,882\,30\left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0{,}000\,008\,902\left(\frac{V}{v} - 1\right)^2$$

ausgleichen, welche in Einheiten der 5. Decimale die Differenzen + 6 — 5 — 34 + 34 übrig lässt. An sich sind diese Differenzen im Verhältniss zu den Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchsreihen nicht erheblich, ihr Gang zusammengehalten mit dem Gang der Zahlen selbst kann aber nicht befriedigen. Für den vorliegenden Zweck reicht die Formel aus.

Für den Spannungscoëfficienten der Luft habe ich aus den Angaben **Regnault's**[1]) als wahrscheinlichste Werthe abgeleitet

[1]) l. c., S. 71.

$$\text{für } \frac{V}{v} = 0{,}3421 \quad 1{,}0000 \quad 2{,}3709 \quad 4{,}8100$$

$$\beta = 0{,}003654 \quad 0{,}003665 \quad 0{,}003681 \quad 0{,}003709$$

und daraus die Interpolationsformel

$$\beta = 0{,}00365266 + 0{,}00001250 \frac{V}{v} - 0{,}00000016 \left(\frac{V}{v}\right)^2,$$

welche die Beobachtungen ganz gut wiedergiebt. Regnault hielt eine lineare Gleichung für ausreichend, was auch bis zu einem gewissen Grade der Fall ist. Es wird aber die Zustandsgleichung der Luft in der conventionellen Temperaturscala eines Luftthermometers mit constantem Volumen

$$\frac{pv}{PV} = a + b\frac{V}{v} + c\left(\frac{V}{v}\right)^2 + t\left[l + m\frac{V}{v} + n\left(\frac{V}{v}\right)^2\right].$$

woselbst

$$a = +1{,}00089120 \qquad l = +0{,}00365592$$
$$b = -0{,}00090010 \qquad m = +0{,}00000922$$
$$c = +0{,}00000890 \qquad n = -0{,}00000014$$

Für $\frac{V}{v} = 20$ z. B. und für $t = 100^0$ findet man hiernach für $\frac{pv}{PV}$ den Werth 1,3648. Nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz sollte diese Grösse 1,3665 sein, das Verhältniss beider ist 0,99875, während für 0^0 dieses Verhältniss 0,98645 wird. Die Abweichung vom Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz ist also bei 100^0 jedenfalls kleiner als bei 0^0, was zu erwarten stand. Gleichwohl darf die obige Formel selbstverständlich nicht weit über 100^0 ausgedehnt werden.

Für die Grösse $\mathfrak{d}$, die Temperaturänderung der Luft bei dem adiabatischen Uebergang derselben von dem Drucke einer Atmosphäre zu dem von zwei Atmosphären in dem Thomson-Joule'schen Processe, ergeben die Versuche von Thomson und Joule [1])

$$\text{bei } t = 7{,}7^0 \quad 26{,}8^0 \quad 53{,}7^0 \quad 93{,}7^0$$
$$\mathfrak{d} = 0{,}272^0 \quad 0{,}325^0 \quad 0{,}204^0 \quad 0{,}153^0$$

Die Zahlen sind Mittelwerthe von den in der Tafel I in der unten citirten Abhandlung zusammengestellten Versuchergebnissen, und sie resultiren aus ziemlich abweichenden Einzelzahlen.

Endlich die Grösse c_v, von der wir schon wissen, dass sie am besten mit Hülfe von c_p aus $c_v = \frac{c_p}{k}$ berechnet wird. Regnault

---

[1]) Philosophical Transactions 1863, p. 587.

giebt für c_p bei Atmosphärendruck die Zahl 0,237 51[1]), E. Wiedemann[2]) 0,239 23. Da Regnault's Zahl wahrscheinlich zu klein ist[3]), nehme ich das Mittel beider Zahlen 0,238 37 (die unter 18 bis 30 verzeichneten Versuche Regnault's geben 0,238 14, was mit der obigen Mittelzahl fast genau übereinstimmt). Eine Abhängigkeit der c_p von der Temperatur hat bei Luft noch nicht festgestellt werden können. Die Grösse k für Luft ist nach Wüllner gleich 1,405 26 bei 0° und gleich 1,402 89 bei 100°, danach wäre c_v bei 0° Temperatur 0,169 62 und bei 100° gleich 0,169 91. Also wäre c_v mit der Temperatur, wenn auch nur sehr wenig, variabel.

Die Jochmann'sche Formel sollte nur für ein gewöhnliches Luftthermometer nach constantem Volumen angewendet werden, es ist dann $p = P$, $v = V$, und indem

$$\beta_1 = 0{,}003\,665, \quad \xi = \frac{J c_v}{P V} + \beta_1$$

gesetzt wird, geht diese Formel über in

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\beta_1}\Big[1 + \beta_1 t + \xi \mathfrak{b} \frac{a + 2b + 3c + t(l + 2m + 3n)}{1 - \mathfrak{b}\beta_1} + b + 2c + (m + 2n)t\Big].$$

Jochmann hat bei Benutzung dieser Formel eine Reihe von Vernachlässigungen eingeführt, die nicht unbedenklich und auch nicht nöthig sind. Da nämlich $l + m + n = \beta_1$ und $a + b + c = 1$ ist, zieht sich die obige Formel zu der für Zahlenrechnung sehr bequemen Gleichung zusammen

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{a + 2b + 3c + (l + 2m + 3n)t}{\beta_1} \, \frac{1 + \frac{J c_v}{P V}\mathfrak{b}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1}$$

$$= \left(\frac{v}{\frac{dv}{dt}}\right)_{v = V} \frac{1 + \frac{J c_v \mathfrak{b}}{P V}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1}.$$

Die folgende Zusammenstellung enthält nun die Rechnungselemente der Jochmann'schen Gleichung nach den obigen und den sonst schon mitgetheilten Zahlenangaben:

---

1) l. c., p. 108.
2) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 20.
3) Vergl. meine Dissertation, S. 18.

t	$\beta_1 \frac{v}{\frac{dv}{dt}}$	$\frac{Jcv}{PV}\mathfrak{b}$	$\beta_1 \mathfrak{b}$	$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ berechnet	$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ ausgeglichen
7,7	1,027 407	0,002 454 0	0,000 997	1,030 93	1,030 93
26,8	1,097 579	0,002 121 2	0,000 863	1,100 86	1,100 91
53,7	1,196 408	0,001 842 0	0,000 748	1,199 58	1,199 47
93,7	1,343 367	0,001 382 5	0,000 560	1,345 97	1,346 03

Die ausgeglichenen Werthe der Grösse $\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ wurden mit Hülfe der aus den berechneten abgeleiteten Interpolationsformel

$$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = 1{,}002\,717 + 0{,}003\,663\,94\, t$$

erhalten, welche, wie die Vergleichung der beiden letzten Spalten zeigt, völlig ausreicht. Integrirt man diese Gleichung und beachtet, dass $\beta_1 = 0{,}003\,665$ ist, so resultirt

$$\vartheta = c(1 + 0{,}003\,654\,02\, t)^{1{,}000\,29}.$$

Für $t = 0$ folgt $\vartheta_0 = c$, für $t = 100$ aber $\vartheta_{100} = c \,.\, 1{,}365\,525$ und indem wir $\vartheta_{100} - \vartheta_0 = 100$ setzen, wird $c = \vartheta_0 = 273{,}5791$ und

$$\vartheta = 273{,}5791\,(1 + 0{,}003\,654\,02\, t)^{1{,}000\,29}$$

als bestimmte Gleichung zwischen ϑ und der definirten conventionellen Temperatur t. Wie sehr aber eine Gleichung dieser Art von den Annahmen über die einzelnen Zahlenwerthe abhängig ist, sieht man, wenn man z. B. für $\frac{p_0 v}{PV}$ nicht das Mittel aller Regnault'schen Versuche, sondern die in einer Versuchsreihe, der ersten, gegebenen Werthe ersetzt, es wird dann

$$\vartheta = 273{,}3944\,(1 + 0{,}003\,653\,55\, t)^{1{,}000\,98}.$$

Der erste Factor 273,5791 bezw. 273,3944 giebt den absoluten Nullpunkt in der betreffenden Temperaturscala, falls die Luft sich bis zu dieser Temperatur so verhält, wie nach den gegebenen Formeln vorauszuberechnen ist. Der Exponent 1,000 29 bezw. 1,000 98 bestimmt die Abweichung der thermodynamischen Temperaturgrade von denen des festgesetzten Thermometers. Zahlenangaben folgen später.

Die entsprechende Berechnung lässt sich auch noch für ein Kohlensäurethermometer ausführen, welches in gleicher Weise definirt ist. Doch sind hier naturgemäss die Berechnungen verwickelter, dafür aber freilich auch sicherer, weil kein Gas so sorgfältig untersucht ist, wie eben Kohlensäure.

Angaben für den Spannungscoëfficienten β der Kohlensäure sind im ersten Bande, Seite 387 und folgende enthalten. Dort sind auch die

Schwierigkeiten angegeben, welche einer analytischen Darstellung von β entgegenstehen. In meiner Dissertation habe ich die Formel abgeleitet

$$\beta = \frac{1}{274,5} \frac{1 + \dfrac{2,285}{\dfrac{v}{V} + 0,00357} \dfrac{1}{274,5 + t}}{1 - \dfrac{2,285}{\dfrac{v}{V} + 0,00357} \dfrac{1}{274,5}},$$

woraus folgt

$$\beta_1 = \frac{1}{274,5} \frac{\dfrac{v}{V} + 0,009671}{\dfrac{v}{V} - 0.004750},$$

Gleichungen, die noch bis zum dreissigfachen Betrage der Normaldichte ausreichen dürften.

Für $\frac{p_0 v}{P V}$ ist an gleicher Stelle aus der zuverlässigsten Versuchsreihe Regnault's, welche ergeben hatte

$$\text{für } \frac{V}{v} = 2,606 \quad 5,212 \quad 10,424 \quad 20,848$$

$$\text{„} \quad \frac{p_0 v}{P V} = 0,9879 \quad 0,9702 \quad 0,9352 \quad 0,8643$$

die Formel ermittelt

$$\frac{p_0 v}{P V} = 1 - 0,007554 \left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0,00007738 \left(\frac{V}{v} - 1\right)^2.$$

Da es sich um Anwendung bei niedrigen Drucken (eine bis zwei Atmosphären) handelt, sind zur Berechnung dieser Formel nur die drei ersten Zahlen benutzt, die übrig bleibenden Fehler betragen -2, $+7$, -5 Einheiten der vierten Decimalstelle. Es wird aber

$$\frac{p v}{P V} = \left[a + b \frac{V}{v} + c \left(\frac{V}{v}\right)^2\right] \left(1 + \frac{t}{274,5} \frac{1 + \lambda \dfrac{V}{v}}{1 + \mu \dfrac{V}{v}}\right),$$

woselbst

$$a = 1,00763182 \qquad b = -0,0077092 \qquad c = 0,00007738$$
$$\lambda = 0.009671 \qquad \mu = -0,004750$$

ist. Die Formel darf vielleicht von 1 bis 15 Atmosphären Druck Anwendung finden, wenigstens zur Darstellung eines Theiles der Regnault'schen Ermittelungen. Amagat's Versuche einzubeziehen, ist hier nicht zulässig, weil es sich eben nicht um hohe Drucke handelt,

Andrew's Versuche dürften kaum die Genauigkeit der Regnault'schen haben. Warum von den Regnault'schen Versuchen ein Theil hat ausgeschlossen werden müssen, ist in der genannten Dissertation auseinandergesetzt. Für $\frac{V}{v} = 1$ findet man aus der Formel

$$\frac{p}{P} = 1 + 0{,}00369576\,t,$$

der Spannungscoëfficient für Normaldichte entspricht hiernach dem von Magnus ermittelten Werthe. Ferner ergiebt sich für $p = P$, dass $\frac{v_{100} - v_0}{v_0} = 0{,}3707$, Regnault hat experimentell 0,3710 gefunden, die Uebereinstimmung ist also eine gute, und das beruhigt über den Werth der Formel für unseren Zweck.

Die Jochmann'sche Gleichung geht nach einigen Zwischenrechnungen über in

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{1}{\beta_1}\left[\alpha + \frac{t}{274{,}5}\left(\frac{1+\lambda}{1+\mu}\alpha + \frac{\lambda - \mu}{(1+\mu)^2}\right)\right] \frac{1 + \mathfrak{b}\frac{Jc_v}{PV}}{1 - \mathfrak{b}\beta_1},$$

woselbst

$$\alpha = a + 2b + 3c = +0{,}9924455$$

ist. Bedeutende Schwierigkeiten bietet die Annahme für c_v, Jochmann hat die Grösse constant gesetzt, was aber nicht angeht, da c_p nach allen Beobachtungen variabel mit der Temperatur ist. Für Atmosphärendruck finde ich aus Regnault's Beobachtungen [1])

$$c_p = 0{,}1871 + 0{,}000272\,t,$$

Eilhard Wiedemann giebt die Formel [2])

$$c_p = 0{,}19608 + 0{,}000211\,t,$$

von der obigen bei niedrigen Temperaturen sehr stark abweichend. Indessen haben Formeln der obigen Art überhaupt nur wenig Werth. Die Grösse c_p bedeutet nämlich die specifische Wärme für die Temperatur t; als solche wird sie überhaupt nicht beobachtet, sondern aus der beobachteten mittleren specifischen Wärme für weite Temperaturintervalle errechnet. Eine solche Errechnung kann sich nur auf eine bestimmte Gleichung stützen, und alles hängt also davon ab, was für eine Gleichung man für die mittlere specifische Wärme ansetzt. So hat E. Wiedemann für diese mittlere specifische Wärme $\bar{c}_p$ zwischen 22° und 100°, 26° und 150°, 26° und 200° die Werthe erhalten 0,2088, 0,2152, 0,2196, welche durch eine lineare Function $a' + b'(t_2 - t_1)$ darstellbar sind. Sie lassen sich aber mit auffallender Genauigkeit auch durch diese Function darstellen

[1]) Relation des expériences, tome II, p. 123 ff.

[2]) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 25.

$$\bar{c}_p = a - \frac{b}{(274{,}5 + t_1)(274{,}5 + t_2)},$$

wo $t_2 - t_1$ das Temperaturintervall, für welches $\bar{c}_p$ gelten soll, bedeutet, denn die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen kaum eine Einheit der vierten Decimale, wenn man $a = 0{,}257\,22$ $\log b = 3{,}730\,20$ setzt. Aus dieser Formel aber würde mit $t_1 = 0$ folgen

$$c_p = \frac{d\bar{c}_p t}{dt} = 0{,}257\,22 - \frac{5373}{(274{,}5 + t)^2}$$

und damit ergiebt sich für 0°, 100°, 200°

$$c_p = 0{,}1859 \qquad 0{,}2189 \qquad 0{,}2333,$$

während die lineare Formel zu den Werthen führt

$$c_p = 0{,}1961 \qquad 0{,}2172 \qquad 0{,}2383,$$

die von jenen sehr stark abweichen, nämlich um die Beträge — 102, + 17, — 50 in Einheiten der vierten Decimale. Welche Formel anzuwenden ist, lässt sich nicht sagen; keine von beiden ist eine rationelle Formel, ich würde die hier gegebene vorgezogen haben, wenn die Regnault'schen Beobachtungen sich durch sie ebenfalls darstellen liessen, was aber nicht der Fall ist. Unter diesen Umständen sind alle späteren Berechnungen sowohl mit Regnault's als mit E. Wiedemann's Zahlen geführt. Die specifische Wärme bei constantem Druck hängt auch von der Dichte des Gases ab, jedoch nach Regnault's Versuchen anscheinend nicht in nennenswerthem Grade innerhalb der hier in Betracht kommenden Dichten.

Für $\frac{c_p}{c_v}$ findet Wüllner[1]) bei 0° bezw. 100° die Werthe 1,3113 bezw. 1,2843. Hiernach ergiebt sich

$$c_v = 0{,}1426 + 0{,}000\,247\,t \text{ mit Regnault's Gleichung für } c_p$$
$$c_v = 0{,}1489 + 0{,}000\,203\,t \text{ mit Wiedemann's Gleichung für } c_p.$$

Diese specifische Wärme c_v scheint ziemlich erheblich von der Gasdichte abzuhängen, denn Jolly giebt als Werthe unter Drucken von 10 bis 20 Atmosphären für Kohlensäure $0{,}165\,77 + 0{,}2064\,\varrho$, wo ϱ die Dichte bedeutet, worauf auch Bd. I, S. 461 hingewiesen ist. Auch dieses kommt jedoch für unseren Fall nicht in Betracht.

Endlich $\mathfrak{d}$ ist wiederum aus den Beobachtungen von Thomson und Joule entnommen, welche ergeben für

$t =$	7,1	35,6	54,0	95,5
$\mathfrak{d} =$	1,309	1,020	0,883	0,642.

Für Kohlensäure ist noch eine sehr sorgfältig ausgeführte Bestimmung der Grösse $\mathfrak{d}$ von Eduard Natanson vorhanden[2]). Leider ist bei

[1]) Lehrbuch der Experimentalphysik 1896, Bd. 2, S. 553.
[2]) Wiedemann's Ann., Bd. 31, S. 502.

dieser Bestimmung nur auf die Abhängigkeit vom Drucke geachtet worden, dagegen nicht auf die gerade für uns so wichtige Abhängigkeit von der Temperatur, die Bestimmung ist nur bei einer Temperatur, gegen 20°, ausgeführt und bleibt daher für diese Untersuchung fruchtlos.

Mit den Thomson-Joule'schen Zahlen für $\mathfrak{d}$ und allen früheren Angaben findet man nun

c_v nach Wüllner-Wiedemann:

t	$\beta \cdot \frac{v}{\frac{dv}{dt}}$	$\frac{Jc_v}{PV}$	$\beta_1 \mathfrak{d}$	$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ berechnet	$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ ausgeglichen
7,1	1,018 864	0,012 222 9	0,004 837 8	281,45	281,39
35,6	1,124 908	0,012 693 8	0,003 769 7	309,48	309,54
54,0	1,193 372	0,012 997 9	0,003 263 4	327,67	327,72
95,5	1,347 788	0,013 683 5	0,002 376 4	368,76	368,71

c_v nach Wüllner-Regnault:

t	$\beta \cdot \frac{v}{\frac{dv}{dt}}$	$\frac{Jc_v}{PV}$	$\beta_1 \mathfrak{d}$	berechnet	ausgeglichen
7,1	1,018 864	0,011 739 3	0,004 837 8	281,28	281,23
35,6	1,124 908	0,012 311 8	0,003 769 7	309,37	309,42
54,0	1,193 372	0,012 681 4	0,003 263 4	327,59	327,63
95,5	1,347 788	0,013 515 0	0,002 376 4	368,72	368,68

Die ausgeglichenen Werthe für $\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ wurden mit Hülfe der Gleichung:

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = 274,38 + 0,98778\, t$$

respective

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = 274,20 + 0,98935\, t$$

erhalten.

Jochmann hat andere Interpolationsformeln verwendet, indem er $\vartheta = a + bt + ct^2$ annahm und a, b, c mit Hülfe der von ihm berechneten Werthe für $\vartheta \frac{dt}{d\vartheta}$ und der Bedingung $\vartheta_{100} - \vartheta_0 = 100$ bestimmte.

Die Integration der obigen Gleichungen ergiebt:

$$\vartheta = 273,831\,(1 + 0,0036000\, t)^{1,01238}$$

respective

$$\vartheta = 273,732\,(1 + 0,0036080\, t)^{1,01077}.$$

Auch diese Gleichungen sind später auszuwerthen, bemerkenswerth

ist aber schon jetzt, wie viel erheblicher der Exponent ist als bei Luft, während die übrigen Constanten ganz gut mit den für Luft abgeleiteten übereinstimmen.

55. Thermokinetische Temperaturscala.

In einem Aufsatz „Ueber die Bestimmung der absoluten Temperatur" hat Boltzmann nachgewiesen, dass zur Ermittelung einer Scala für diese Temperatur immer Grössen, wie specifische Wärmen, Erwärmungen bei Compression u. s. f., erforderlich sind, mit anderen Worten, dass Druck, Volumen und conventionelle Temperatur hierzu nicht ausreichen. Das betrifft aber nur die thermodynamische Temperaturscala und folgt schon eigentlich aus dem Begriff dieser Scala, man sehe beispielsweise die Formeln für die specifischen Wärmen auf Seite 77 des ersten Bandes. Anders verhält es sich mit der thermokinetischen Temperaturscala, für diese ist eine bestimmte Definition, ganz unabhängig von Druck, Volumen u. s. f. vorhanden; tritt die thermokinetische Temperatur in der Zustandsgleichung mit diesen Grössen in Verbindung, so muss sie sich aus dieser Gleichung berechnen lassen, wenn die darin enthaltenen Constanten bekannt sind. Letzteres ist allerdings nicht der Fall, man kann jedoch auch hier zu einer Vergleichung mit einer conventionellen Temperaturscala gelangen. Dieses habe ich ebenfalls in meiner Dissertation dargethan und will ich hier weiter entwickeln und genauer durchführen.

Der erste Versuch hierzu ist auch auf diesem Gebiete von William Thomson gemacht worden. Sind nämlich die Zustandsgleichungen in der absoluten, bezw. conventionellen Temperaturscala

$$\vartheta = f(p, v), \qquad t = \varphi(p, v),$$

so hat man

1) $$\vartheta - t = f - \varphi.$$

Thomson nimmt für die erste Gleichung an [1])

$$pv = A\vartheta + B + \frac{1}{v}\left(C + \frac{D}{\vartheta} + \frac{E}{\vartheta^2}\right)$$

und bestimmt die Grössen A, B, C, D, E mit Hülfe der Regnault'schen Untersuchungen über die Compressibilität der Luft bei $4{,}75^0$ und seiner eigenen über den Uebergang der Luft bei 17^0 aus einem höheren Druck zu einem niederen. Inzwischen hat schon Jochmann darauf aufmerksam gemacht, dass die Berechnung nicht zutreffend sein kann, da nirgend von der Definition der absoluten Temperatur Gebrauch gemacht ist [2]). Ich selbst bin in folgender Weise verfahren.

---

[1]) Philosophical Transactions 1854, p. 355 ff.

[2]) Diesen Einwand scheint Thomson anerkannt zu haben, da er später auf diese Methode nicht mehr zurückgekommen ist, wenngleich er die schöne Arbeit Jochmann's nirgend erwähnt.

Zur Vergleichung soll wieder ein Gasthermometer mit constantem Volumen dienen. Die Zustandsgleichung nach absoluter Temperatur sei

2) $$p(v - b) = K\vartheta,$$

woselbst K noch eine Function von v und ϑ sein kann. Setzt man

3) $$\gamma = \frac{\frac{\partial K}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial K}{\partial v}} \frac{\vartheta}{v - b},$$

so wird

$$\vartheta \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v = \frac{p(1 + \gamma)}{1 + \frac{v - b}{\vartheta} \frac{1}{\left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p}},$$

somit

4) $$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = (1 + \gamma) \frac{p}{\left(\frac{dp}{dt}\right)_v} - \gamma \frac{v - b}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p}.$$

Es ist also die Kenntniss von γ als Function von ϑ und v nothwendig. Nach der **van der Waals**'schen Zustandsgleichung (Bd. I, S. 367, Gleichung 1_4) ist

$$K = R - \frac{a(v - b)}{\vartheta v^2},$$

somit

$$\frac{\partial K}{\partial \vartheta} = \frac{a(v - b)}{v^2 \vartheta^2}, \quad \frac{\partial K}{\partial v} = -\frac{a}{\vartheta v^2} + \frac{2a(v - b)}{\vartheta v^3}$$

und

5_1) $$\gamma = \frac{v}{v - 2b}.$$

Nach der Gleichung von **Clausius** wäre (Bd. I, S. 367, Gleichung 2)

$$K = R - \frac{Ra'(v - b)}{\vartheta^2 (v + \beta)^2},$$

also in gleicher Rechnung

5_2) $$\gamma = 2 \frac{v + \beta}{v - 2b - \beta},$$

in beiden Fällen ist γ nur Function von v, nicht aber von ϑ. Die von **Battelli** erweiterte **Clausius**'sche Gleichung (Bd. I, S. 368, Gleichung 7) giebt den viel complicirteren Werth:

5_3) $$\gamma = \frac{a'(m + 1)\vartheta^{-m} - a''(n + 1)\vartheta^{-n}}{a'\vartheta^{-m} - a''\vartheta^{-n}} \frac{v + \beta}{v - 2b - \beta},$$

also das Product einer Function nach ϑ und einer nach v, Unabhängigkeit von ϑ tritt nur dann ein, wenn $K = A + B\vartheta^{\alpha} f(v)$ ist.

Für Verhältnisse, wie wir sie hier zu betrachten haben, sind b und β gegen v zu vernachlässigen. Alsdann ergiebt

$5_4)$ die van der Waals'sche Gleichung: $\gamma = 1$

$5_5)$ die Clausius'sche Gleichung: $\gamma = 2$.

Aus der Battelli'schen Gleichung lässt sich nichts schliessen, da der Factor nach ϑ alle möglichen Werthe haben zu können scheint. Sieht man von der Battelli'schen Gleichung als rationell nicht ableitbar ab, so bleiben zunächst nur die beiden Werthe $\gamma = 1$ oder $\gamma = 2$. Da die Clausius'sche Gleichung, wie wir gesehen (Bd. I, Achtes Capitel), der Erfahrung viel besser entspricht als die van der Waals'sche, wird man geneigt sein, eher $\gamma = 2$ als $\gamma = 1$ anzusetzen. Die van der Waals'sche Gleichung, wie sie nach dem Virialprincip eigentlich lauten sollte (Bd. I, S. 267, Gleichung 1_2), würde geben

$$K = \left(v + b - \frac{a}{R\vartheta}\right)\frac{v-b}{v^2}$$

und

$$5_6) \qquad \gamma = \frac{a v}{2 b^2 R \vartheta + a(v - 2b)}.$$

Unter gleichen Verhältnissen und für nicht zu hohe Temperaturen wäre auch in diesem Falle $\gamma = 1$.

Aus der in diesem Buche abgeleiteten wahrscheinlichsten Zustandsgleichung folgt

$$K = \left(R + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right)\frac{v-b}{v},$$

F_1, F_2 sind Functionen von ϑ, möglicher Weise lineare. Daraus folgt für constantes k

$$5_7) \quad \gamma = \frac{Rb\,\frac{3k-5}{4k}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta} - \left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta}v^{-\frac{1}{3}}\right)}{\frac{b}{v}\left(R + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right) + (v-b)\left(\left(-\frac{Rb}{v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)\right)\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} + \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v} + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right)},$$

ein, wie man sieht, recht complicirter Ausdruck. Auf S. 479 und 480 des ersten Bandes habe ich gezeigt, dass die von $\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}$ abhängenden Stossglieder immer gering sind den anderen gegenüber; ferner ist

auch Rb eine kleine Zahl, lässt man dieses alles fort und auch Producte kleiner Glieder, so bleibt

5₈) $$\gamma = \frac{\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta} - \left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)}{v\left(\frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v} + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{\vartheta v}\right)}$$

oder

5₉) $$\gamma = \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}} - \vartheta\left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)}{F_1 + \frac{4}{3} F_2 v^{-\frac{1}{3}}},$$

F_2 ist wahrscheinlich eine negative Grösse, ebenso bei Gasen wenigstens $\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}$, somit scheint γ grösser zu sein als 1, wenn auch, weil $F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ und $\left(\frac{dF_1}{d\vartheta} + \frac{dF_2}{d\vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right)\vartheta$ klein sein dürften gegen $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$, vielleicht nicht viel von 1 verschieden.

Da nun sowohl die van der Waals'sche als die Clausius'sche Gleichung sich als Näherungsgleichungen unserer Zustandsgleichung herausgestellt haben, und die Anwendung dieser Zustandsgleichung einstweilen noch ausgeschlossen ist, werde ich die folgenden Rechnungen sowohl mit $\gamma = 1$ als mit $\gamma = 2$ ausführen. Wir haben dann aber, indem wir ein Thermometer voraussetzen, welches bei einer Atmosphäre Druck gefüllt ist, wofür v gross im Verhältniss zu b ist:

6₁) $$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{2p}{\frac{dp}{dt}} - \frac{v}{\frac{dv}{dt}}$$

oder nach Clausius

6₂) $$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{3p}{\frac{dp}{dt}} - \frac{2v}{\frac{dv}{dt}}.$$

Für ein Thermometer mit constantem Volumen ist

7) $$p = p_0(1 + \beta t),$$

also

$$\frac{v}{\frac{dv}{dt}} = -v\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}} = -v\frac{1 + \beta t}{\beta}\frac{dp_0}{dv} - vp_0\frac{t\,d\beta}{\beta\,dv}$$

und

$$8_1)\quad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{2(1+\beta t)}{\beta} + \frac{v}{\beta}\left((1+\beta t)\frac{d p_0}{dv} + p_0 t \frac{d\beta}{dv}\right), \text{ für } \gamma = 1.$$

$$8_2)\quad \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{3(1+\beta t)}{\beta} + 2\frac{v}{\beta}\left((1+\beta t)\frac{d p_0}{dv} + p_0 t \frac{d\beta}{dv}\right), \text{ für } \gamma = 2.$$

56. Vergleichung der absoluten Temperaturscalen mit den conventionellen.

Indem wir wieder alles auf $v_0 = V$ beziehen und von den Angaben des voraufgehenden Abschnittes Gebrauch machen, wird für Luft

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{(a-c) + t(l-n)}{l+m+n}, \quad \gamma = 1,$$

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \frac{(a-b-3c) + t(l-m-3n)}{l+m+n}, \quad \gamma = 2$$

und mit den früher (S. 11) zusammengestellten Zahlen

$$\vartheta = 272{,}981\ (1 + 0{,}00365283\, t)^{1{,}002447}, \ \gamma = 1,$$
$$\vartheta = 273{,}114\ (1 + 0{,}00364070\, t)^{1{,}004902}, \ \gamma = 2.$$

Für Kohlensäure ist zunächst (S. 15)

$$\beta_1 \vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = (1+\gamma)(1+\beta_1 t) - \gamma\left[\alpha + \frac{t}{274{,}5}\left(\frac{1+\lambda}{1+\mu}\alpha + \frac{\lambda-\mu}{(1+\mu)^2}\right)\right],$$

woselbst noch

$$\alpha = a + 2b + 3c$$

ist, demnach wird, indem wir (S. 15)

$$\beta_1 = 0{,}00369576,\ \alpha = 0{,}992445,\ \frac{1}{274{,}5}\left(\frac{1+\lambda}{1+\mu}\alpha + \frac{\lambda-\mu}{(1+\mu)^2}\right) = 0{,}00372086$$

haben,

$$\vartheta = 272{,}319\ (1 + 0{,}0036431\, t)^{1{,}00684}, \ \gamma = 1,$$
$$\vartheta = 274{,}060\ (1 + 0{,}0035913\, t)^{1{,}01877}, \ \gamma = 2.$$

Nunmehr berechne ich für die thermodynamische wie für die thermokinetische Scala die Abweichungen der Temperaturangaben von denen eines Thermometers aus gleichem Stoff für constantes Volumen, für alle Temperaturen zwischen 0 und 100° von 10 zu 10° und erhalte in Tausendtheilen des Grades

I. Für Luft:

t °C.	$\vartheta - (\vartheta_0 + t)$ thermodynamische Scala	thermokinetische Scala $\gamma = 1$	thermokinetische Scala $\gamma = 2$
0	0	0	0
10	0	— 4	— 7
20	0	— 6	— 13
30	— 1	— 8	— 16
40	— 1	— 9	— 18
50	— 1	— 10	— 19
60	— 1	— 9	— 18
70	— 1	— 8	— 15
80	0	— 6	— 12
90	0	— 3	— 6
100	0	0	0

II. Für Kohlensäure:

t °C.	$\vartheta - (\vartheta_0 + t)$ thermodynamische Scala c_p Regnault	thermodynamische Scala c_p Wiedemann	thermokinetische Scala $\gamma = 1$	thermokinetische Scala $\gamma = 2$
0	0	0	0	0
10	— 15	— 18	— 10	— 20
20	— 26	— 31	— 17	— 34
30	— 34	— 40	— 22	— 45
40	— 40	— 46	— 25	— 51
50	— 41	— 47	— 26	— 53
60	— 39	— 45	— 24	— 50
70	— 33	— 39	— 21	— 43
80	— 25	— 29	— 16	— 32
90	— 13	— 16	— 9	— 18
100	0	0	0	0

In beiden Fällen giebt das betreffende Gasthermometer nach constantem Volumen höhere conventionelle Temperaturen an als absolute; die abgelesene conventionelle Temperatur ist also zu verringern, um auf absolute Temperatur zu gelangen. Ferner zeigt sich, dass für Gasthermometer der hier betrachteten Art, die also bei 0° C. Atmosphärendruck aufweisen, die Reductionszahlen ziemlich geringfügig sind, sie erreichen bei Luft selbst nach der grössten Schätzung nur etwa 0,02° und bei Kohlensäure nur gegen 0,053°.

Wir haben Grund anzunehmen, dass sie bei Wasserstoff kaum 0,001 erreichen würden. Die Reductionen steigen rascher an als sie fallen. Bei Luft sind die Reductionen für die thermokinetische Scala nach beiden Annahmen — ob nach der van der Waals'schen oder nach der Clausius'schen Zustandsgleichung — grösser als die thermodynamische, bei Kohlensäure jedoch nach der einen Annahme — der van der Waals'schen Gleichung — kleiner, nach der anderen — der Clausius'schen Gleichung — grösser als für die thermodynamische. Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass wahrscheinlich die thermokinetische Scala mit der thermodynamischen übereinstimmt, die Abweichungen liegen vermuthlich an der Unsicherheit der so verschiedenen Zahlenangaben. Thomson und Joule haben für die thermodynamische Scala unter Zugrundelegung anderer Beobachtungsergebnisse noch viel grössere Reductionszahlen auf Luftthermometer erhalten als hier für die thermokinetische, und fast so grosse, wie hier für Kohlensäure abgeleitet sind. Viel besser ist die Uebereinstimmung der verschiedenen Reductionszahlen für Kohlensäure; namentlich gilt dieses, wenn man $\gamma = 2$ ansetzt. Für diese Reductionszahlen gewinnt man noch eine gewisse Bestätigung in Folgendem. Chappuis[1]) hat den Gang eines Wasserstoffthermometers mit dem eines Kohlensäurethermometers, beide Thermometer von der oben bezeichneten Art, mit äusserster Sorgfalt und Genauigkeit verglichen. Demnach sind die scheinbaren Temperaturdifferenzen $t_H - t_{CO_2}$ in 0,001°

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	0	—25	—43	—54	—59	—59	—53	—43	—31	—16	0

Da die Angaben eines Wasserstoffthermometers von denen der absoluten Scala kaum um wenige Tausendtheile abweichen werden, stellen diese Zahlen fast genau die Reductionen auf absolute Temperatur schon vor. Man findet nun als Abweichungen gegen die vier oben aufgeführten Reductionsreihen, die ich von links nach rechts mit 1, 2, 3, 4 bezeichnen will,

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1)	0	—10	—17	—20	—19	—18	—14	—10	—6	—3	0
2)	0	—7	—12	—14	—13	—12	—8	—4	—2	0	0
3)	0	—15	—26	—32	—34	—33	—29	—22	—15	—7	0
4)	0	—5	—9	—9	—8	—6	—3	0	+1	+2	0

Namentlich die Uebereinstimmung mit der für $\gamma = 2$ gerechneten Reihe 4) ist eine gute, doch steigen in allen Fällen die beobachteten Reductionszahlen rascher an als die berechneten.

Für Luft besteht eine ähnliche directe Vergleichsreihe nicht, doch kann man zu einer solchen über Stickstoff gelangen. Die Resultate sind:

[1]) Travaux et memoirs du Bureau international des poids et mesures, Bd. VI.

bei	$t = 0^0$	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0
ist $t_H - t_{Luft} =$	0^0	-6	-10	-11	-10	-9	-5	-1	$+2$	$+3$	0

Die Abweichungen gegen die Berechnung für die absolute Temperatur betragen hiernach, wenn die drei mitgetheilten Reductionsreihen mit 1), 2), 3) bezeichnet werden:

	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0
1)	0	-6	-10	-10	-9	-8	-4	0	$+2$	$+3$	0
2)	0	-2	-4	-3	-1	$+1$	$+4$	$+7$	$+8$	$+6$	0
3)	0	$+1$	$+3$	$+6$	$+8$	$+10$	$+13$	$+16$	$+14$	$+9$	0

Hier ist die Uebereinstimmung gerade für $\gamma = 2$ die schlechteste, am besten passt noch die Annahme $\gamma = 1$. Die Differenzen sind so gross, wie die Reductionszahlen selbst und systematisch.

Erklären kann ich die Abweichungen nicht, vieles wird an den Reductionsformeln liegen, für welche rationelle Annahmen eben nicht vorhanden sind.

Es ist im höchsten Grade zu bedauern, dass eine so wichtige Frage wie die nach der absoluten Temperatur, selbst für den gebräuchlichsten Theil der Scala mit so dürftigem und unsicherem Material behandelt werden muss. Ich hielt es aber für zweckmässiger, dem Leser lieber etwas zu bieten, als ihn ganz im Dunkeln zu lassen.

Zuletzt noch einige Bemerkungen. Wir hatten für die thermodynamische Scala (S. 12)

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = \left(\frac{v}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p}\right)_{v=V} \frac{1 + \frac{J c_v \mathfrak{d}}{P V}}{1 - \mathfrak{d} \beta_1}$$

und andererseits für die thermokinetische

$$\vartheta \frac{dt}{d\vartheta} = (1 + \gamma) \frac{p}{\left(\frac{dp}{dt}\right)_v} - \gamma \left(\frac{v}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p}\right)_{v=V}.$$

Stimmen beide Scalen überein, so wäre hiernach (S. 13 u. 19), falls

$$\beta_1 \left(\frac{v}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p}\right)_{v=V} = y$$

gesetzt wird,

$$y \frac{1 + \frac{J c_v \mathfrak{d}}{P V}}{1 - \mathfrak{d} \beta_1} = (1 + \gamma)(1 + \beta_1 t) - \gamma y,$$

woraus γ zu berechnen wäre durch

$$\gamma = \frac{1}{1+\beta_1 t - y}\left(\frac{1+\frac{J c_v \mathfrak{d}}{P V}}{1-\mathfrak{d}\beta_1}\, y - (1+\beta_1 t)\right).$$

Mit den Zahlenangaben auf S. 17 findet man hiernach für Kohlensäure:

$t =$	$7{,}1^0$	35,6	54,0	95,5	
$\gamma =$	1,89	1,83	1,84	1,93,	c_p nach E. Wiedemann
$\gamma =$	1,79	1,77	1,79	1,90,	c_p nach Regnault,

Werthe, die mit einander auffallend übereinstimmen und auch einen Gang mit der Temperatur nicht recht erkennen lassen. Ihr Mittel weicht von 2 nur wenig ab. Dabei treten diese Werthe als Brüche kleiner Zahlen auf, wodurch die gute Uebereinstimmung noch auffallender wird. Die Annahme, dass γ constant und gleich 2 angenommen werden darf, bestätigt sich also für Kohlensäure ganz gut. Doch darf nicht vergessen werden, dass der Nachweis sich auf so geringe Drucke wie 1 bis 2 Atmosphären und so hohe Temperaturen wie die von 0 bis 100° C. bezieht. Indessen sahen wir ja (Bd. I, S. 458), dass die Clausius'sche Gleichung, der jener Werth von γ für geringe Drucke entspricht, ein ziemlich ausgedehntes Geltungsbereich hat. Entsprechende Berechnungen bei grösseren Dichten auszuführen, fehlen leider die Daten.

Neuerdings werden von der Deutschen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Versuche gemacht, eine absolute Temperaturscala auf Strahlungsvorgänge zu begründen. Die Theorie solcher Vorgänge ist von Clausius begründet und von Wien, Planck, Boltzmann, Lummer, Pringsheim und anderen Forschern ausgebildet worden, doch wird sie praktisch naturgemäss wesentlich für hohe Temperaturen Anwendung finden können.

Zehntes Capitel.

Die Flüssigkeiten.

---

57. Die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten.

Angesichts der so complicirten Annahmen, die wir über die Beschaffenheit der Flüssigkeit zu machen gezwungen sind, wäre es fast verwunderlich, wenn zur Beschreibung ihres Zustandes eine einfache Gleichung angegeben werden könnte. Flüssigkeiten sehen wir als ein Gemisch von Molekeln aller möglichen Constitution an, worunter sich selbst dampfförmige, gasförmige und in Atome zerlegte Molekeln befinden. Berücksichtigt man noch, dass das Verhältniss der einzelnen Componenten in diesem Gemisch zu einander je nach dem Zustand (der Temperatur und der Dichte) in sehr weiten Grenzen wechselt, so wird man eigentlich um eine Definition für wirkliche Flüssigkeiten überhaupt in Verlegenheit sein. Und in der That lässt sich eine solche physikalisch nicht wohl angeben, und wenn man eine solche angiebt, nicht unter allen Umständen aufrecht erhalten, namentlich nicht an den Grenzübergängen zur Starrheit einerseits und zur Dampfförmigkeit andererseits. Weiss man doch noch nicht einmal, welches Molekulargewicht den Flüssigkeiten zuzuschreiben ist, ob nicht z. B. die Formel für Wasser bei 0^0 eher H_3O_4 lautet als H_2O (vergl. S. 54).

Dementsprechend ist auch noch keine Zustandsgleichung bekannt, welche den Flüssigkeiten rationell zugeschrieben werden könnte. Die van der Waals'sche ist, wie wir bereits wissen und wie aus dem Folgenden noch schärfer erhellen wird, keine solche Gleichung. Nur um eine Anpassung innerhalb eines mehr oder minder engen Zustandsintervalls kann es sich handeln. Es sei an das berühmteste Beispiel der isopiestischen Zustandsgleichung des Wassers erinnert. Unzählige Versuche sind gemacht worden, die Ausdehnung des Wassers unter constantem Druck durch die Wärme analytisch durch eine Formel darzustellen, aber selbst für das Intervall 0 bis 100^0 sind bis zu fünf verschiedenen Gleichungen aufgestellt, deren jede nur für einen Abschnitt dieses Intervalls gilt.

Es kann sich daher im Folgenden nur um eine gewisse Uebersicht handeln.

Gelten die Zustandsgleichungen des Virialprincips auch für Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf deren Zusammensetzung aus so heterogenen Molekeln, so sollte nach van der Waals der Druck proportional der Temperatur sein. Es betragen nun nach Amagat's Versuchen, die wohl die ausgedehntesten sind, über welche die Wissenschaft verfügt [1]), für je 10° C. die Druckzunahmen Δp in Atmosphären für

1. Aether.

v	0 bis 10°	10 bis 20°	20 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 60°	60 bis 70°	70 bis 80°	80 bis 90°	90 bis 100°
	Δp									
1,000	100	99	99	97	97	95	96	94	92	92
0,990	105	104	103	101	100	99	98	97	—	—
0,980	108	107	107	105	104	103	102	102	—	—
0,970	112	111	110	109	109	109	106	—	—	—
0,960	117	115	114	113	114	—	—	—	—	—
0,950	121	121	119	118	—	—	—	—	—	—
0,940	126	124	124	—	—	—	—	—	—	—

In allen Reihen nimmt also die Druckzunahme mit wachsender Temperatur ab, wenn auch freilich nicht sehr bedeutend.

2. Wasser.

v	0 bis 10°	10 bis 20°	20 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 60°	60 bis 70°	70 bis 80°	80 bis 90°	90 bis 100°
	Δp									
10000	2,7	32	58	79	101	123	127	143	155	167
9995	3,3	32	59	79	101	121	130	143	155	—
9985	4,5	33	60	80	102	118	133	145	155	—
9975	5,5	34	61	82	102	120	133	145	156	—
9950	8,5	38	62	84	105	121	134	147	158	—
9925	12	40	65	86	107	122	135	149	—	—
9900	16	43	67	88	107	125	137	150	—	—
9850	22	49	72	92	112	128	141	—	—	—
9800	29	55	78	96	116	132	—	—	—	—
9750	37	61	83	100	128	—	—	—	—	—
9700	45	67	89	107	—	—	—	—	—	—

Wasser verhält sich hiernach ganz anders als Aether; nicht nur wächst hier der Spannungsunterschied für gleiche Temperaturintervalle

[1]) Annales de chimie et de physique 1893, Tome 29, p. 514.

mit wachsender Temperatur an, statt wie beim Aether abzunehmen, sondern das Anwachsen ist auch sehr bedeutend. Hier genügt also eine lineare Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur ganz gewiss nicht. Aethylalkohol scheint sich ähnlich wie Wasser zu verhalten, wenn auch die Zunahme des Spannungsunterschiedes nur sehr gering ist, bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, die freilich nur zwischen 0° und 39° bezw. 49° untersucht sind, kann die Constanz des Spannungsunterschiedes für gleiche Temperaturintervalle angenommen werden. Aber die ganz enormen Aenderungen bei Wasser genügen schon, die Unzulänglichkeit der van der Waals'schen und aller ähnlich gebauten Gleichungen darzuthun.

Die Clausius'sche Gleichung giebt als Isotherme

$$1)\qquad p = A\vartheta + \frac{B}{\vartheta}.$$

Diese schliesst sich den obigen Zahlen annähernd an; doch kann man die Zahlen auch mit dieser nicht hinreichend darstellen, es bleiben Differenzen, die bis zu 10 Proc. gehen und anscheinend viel grösser sind, als die möglichen Beobachtungsfehler, wenn man auch letztere nicht zu gering schätzen darf. Die Differenz scheint systematisch zu sein; stimmen die berechneten Zahlen mit den beobachteten an den Enden der Reihe überein, so sind die berechneten mittleren Zahlen gegen die beobachteten zu klein.

Gleicht man beispielsweise die erste Reihe, für eine Dichte gleich 1, nach dieser Formel vollständig aus, so wird $A = 377{,}51$, $B = -28\,383\,800$ und die Differenzen gegen die beobachteten Zahlen betragen

+ 7,4; + 3,2; — 0,2; — 0,8; — 4,2; — 9,4; + 2,0; + 0,1;
+ 1,0; + 0,9.

Den Eindruck jedoch gewinnt man, dass die Formel physikalisch selbst für Wasser zulässig ist, und das will schon viel sagen, da Wasser offenbar einen ganz extremen Fall bildet. Die Grösse B ergiebt sich in diesem Fall als negativ, wie die Clausius'sche Formel verlangt (vergl. jedoch Seite 38, wo sich das Gegentheil ergeben wird), bei Aether wäre B im Gegentheil positiv, was der Clausius'schen Gleichung nicht entsprechen würde.

Die hier abgeleitete Zustandsgleichung ergiebt für den Spannungscoëfficienten gleichfalls eine Abhängigkeit von der Temperatur. Wir hätten (Bd. I, S. 482, am Ende)

$$2)\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\left(\frac{7k-5}{4k} + \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\,\vartheta \log\frac{\vartheta}{v}\right)$$
$$-\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}v^{-\frac{1}{3}}\right)\frac{1}{v^2}.$$

Die Grösse k wird für Wasser bei 0° zu 1 angegeben, bei 100° dürfte sie 1,25 betragen, also liegt $\frac{3k-5}{4k}$ zwischen $-\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{4}$. Somit haben wir für $\vartheta^{\frac{3k-5}{4k}}$ Werthe zwischen 0,065 und 0,246, der erste Factor des zweiten Gliedes wächst also von 0 bis 100° auf den etwa vierfachen Betrag. Im zweiten Factor liegt $\frac{7k-5}{4k}$ zwischen $+\frac{1}{2}$ und $+\frac{3}{4}$, auch dieses Glied wächst; $\frac{\partial k}{\partial \vartheta}$ ist positiv und wächst sehr wahrscheinlich mit ϑ, denn bei 25° ist $k = 1{,}010$, bei 50° bereits 1,036, bei 100° aber 1,25; $\log \vartheta$ wächst ebenfalls; $\frac{5}{4k^2}$ nimmt freilich von 1,25 bis 0,8 ab; ebenso $\frac{5}{4k^2}\vartheta \log \vartheta$ von etwa 1900 bis 1770; da indessen $\frac{\partial k}{\partial \vartheta}$ nur etwa 0,0006 beträgt, fällt das ganze zweite Glied unter normalen Verhältnissen nur sehr wenig ins Gewicht, im Ganzen wird also der zweite Factor mit wachsendem ϑ zunehmen, also jedenfalls das ganze mit Rb multiplicirte Glied. Von $\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}$ und $\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}$ wissen wir nicht, ob sie constant sind, wachsen oder abnehmen. Da F_1, F_2 mit wachsendem ϑ fallende Functionen sind, könnte man sie ganz gut auch durch Functionen $A + \frac{B}{\vartheta}$ dargestellt denken, dann würden die Differentialquotienten der F mit wachsendem ϑ abnehmen. Entscheidung lässt sich leider nicht treffen, so lange diese wichtigen Grössen unbekannt sind, was um so bedauerlicher ist, als gerade von diesen Functionen die Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich bedingt ist. Jedenfalls ist aber in der Formel nichts enthalten, was der Erfahrung widerspricht, wir werden sogar sehen, dass die Annahme von Abhängigkeiten nach Art der Functionen $A + \frac{B}{\vartheta}$ durchaus plausibel ist.

Der Spannungscoëfficient hängt augenscheinlich auch von der Dichte der Flüssigkeit ab, beim Aether wie beim Wasser und ebenso bei anderen Flüssigkeiten nimmt er mit wachsender Dichte zu. Diese Zunahme ist ihrerseits eine Function der Temperatur, was vornehmlich beim Wasser hervortritt, woselbst die Zunahme mit wachsender Temperatur geringer wird. Ich habe für Wasser die Constanten A, B der Clausius'schen Formel für mehrere Dichten durch Ausgleichung berechnet und gebe nebenstehend die Werthe (siehe nächste Seite).

Die A schwanken, wie man sieht, hin und her, bei den B besteht die Tendenz, mit abnehmendem v ebenfalls abzunehmen. Nach Clausius sollte A mit abnehmendem v wachsen, ebenso B, denn es ist A

v	A	B
1,0000	+ 377,5	— 28 383 800
9985	390,3	29 539 300
9950	388,9	29 102 500
9900	389,5	28 767 500
9800	394,0	28 160 600
9700	+ 382,0	— 26 039 100

proportional $\frac{1}{v-b}$ und B proportional $\frac{1}{(v+\beta)^2}$. Amagat's Versuche an Wasser widersprechen also der Clausius'schen Formel mindestens für das von $\frac{1}{(v+\beta)^2}$ abhängige Glied, doch ist freilich der Unterschied zwischen dem kleinsten v und dem grössten zu gering, um sich bei so unsicheren Ausgleichungsrechnungen mit Sicherheit bemerkbar zu machen. Wahrscheinlich ergiebt sich darum A fast constant, während die nicht unerhebliche Abnahme von B darauf hindeutet, dass die Clausius'sche Gleichung hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom Volumen, bei Flüssigkeiten wenigstens, nicht ganz hinreicht. In unserer Formel ist, wenn für die F Functionen der Form $A + \frac{B}{\vartheta}$ angenommen werden und wenn man von dem unbedeutenden Stossgliede absieht, die Grösse B als Function von v von der Form $\frac{a + b v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}$; diese aber kann mit wachsendem v auch abnehmen, da der Differentialquotient nach v von dieser Grösse offenbar je nach den Werthen von a, b und v positiv oder negativ sein kann. Unsere Formel präjudicirt also in dieser Beziehung nichts, A müsste selbstverständlich auch nach dieser Formel mit abnehmendem v wachsen.

Die Abnahme der Variabilität mit wachsendem ϑ erklärt sich nach beiden Formeln gleich gut.

Für die Ausdehnung der Flüssigkeiten liegen unzählige Versuchsreihen vor, die meisten bei gewöhnlichem Druck. Zur analytischen Darstellung hat man vorzüglich Potenzreihen nach der Temperatur angewendet und solche Reihen genügen in der That in sehr vielen Fällen. Ein classisches Beispiel hierfür ist die Ausdehnung des Quecksilbers nach Regnault's Versuchen, für welche auch Wüllner's[1]) strenge Durchrechnung eine Formel

3) $$\alpha = a + b\vartheta + c\vartheta^2$$

[1]) Lehrbuch der Physik, Bd. 2, S. 76.

ergiebt, worin α die mittlere Ausdehnung von ϑ_0 bis ϑ bedeutet und a, b und c Constanten sind, was um so bemerkenswerther ist, als es sich um ein so weites Intervall wie 0° C. bis 300° C. handelt. Denn die Differenzen gegen die beobachteten Werthe sind (nach Zeichen und Grösse) regellos genug vertheilt und erreichen höchstens einige Tausendtheile der ganzen betreffenden Zahl.

Der wahre Ausdehnungscoëfficient wäre dann

$$4)\qquad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta}(\alpha\vartheta) = a + 2b\vartheta + 3c\vartheta^2 + \cdots$$

In anderen Fällen gilt eine Formel dieser Art, wenn man nicht die Constanten ins Ungemessene vermehren will, nicht. Man hat darum auch andere Darstellungen in Vorschlag gebracht. Avenarius z. B. setzt

$$5)\qquad v = v' + b\log(\vartheta' - \vartheta),$$

woselbst v' das kritische Volumen, ϑ' die kritische Temperatur und b eine Constante sein soll. Mendeleef's Formel ist

$$6)\qquad v = \frac{1}{1 + b\vartheta}.$$

Beide genügen in vielen Fällen.

Eine merkwürdige Formel hat de Heen [1]) vorgeschlagen, nämlich

$$7)\qquad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = a v^m,$$

woselbst a und m Constanten sind. In der Regel soll man $m = 2{,}333$ nehmen können. de Heen [2]) giebt auch eine Art theoretischer Ableitung für seine Formel, die darauf beruht, dass erstens die Grösse K, die als innerer Druck aufgefasst werden kann (Bd. I, S. 373), proportional ist dem Quadrat der Dichte, und zweitens in erster Näherung gleichen Zunahmen der Temperatur gleiche Ausdehnungsarbeit entspricht. Es müsse also sein

$$8)\qquad K_1 \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta_1} = K_2 \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta_2} = \cdots = \text{Const.}$$

und da $K = \frac{(K)}{v^2}$ ist, folge auch, wenn man (K) als constant ansieht, die Gleichung

$$9)\qquad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = a v^2,$$

also mit $m = 2$. In der That soll auch die Erfahrung für m zu Werthen in der Nähe von 2 führen, wenigstens in einiger Entfernung

---

[1]) De Heen la chaleur, p. 163.

[2]) l. c., p. 165.

von dem Siedepunkte. In der Regel freilich soll m zu 2,333 anzunehmen sein. Die Vergleichszahlen, welche de Heen in seinem Werke La chaleur gegeben hat, scheinen die Formel gut zu bestätigen. Freilich fehlt dabei der Prüfstein aller solcher Formeln, die Vergleichung für Wasser. de Heen hat seiner Formel noch etwas grössere Strenge verliehen; eine genauere Rechnung giebt ihm

$$10) \qquad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = (a + b\vartheta)\, v^{m},$$

welche an Quecksilber mit hinreichendem Erfolg geprüft wird, indem wie in allen anderen Fällen $m = 2,333$ gesetzt wird. Dehnt sich die Flüssigkeit unter einem Drucke $p_1, p_2, \ldots$ aus, so setzt de Heen aus gleichen Gründen

$$11) \quad (p_1 + K_1)\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta_1} = (p_2 + K_2)\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta_2} = \cdots \text{const} = A.$$

Daraus zieht er den Schluss, dass der Ausdehnungscoëfficient um so weniger mit der Temperatur variirt, je höher der Druck ist, und das entspricht in der That den Versuchen von Amagat[1]). So ist nach letzterem die Grösse $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ in Einheiten der 6. Decimale für

Aether:

Druck in Atmosphären	0 bis 20°	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	100 bis 138°	138 bis 198°
	$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$						
50	1511	1687	1779	1947	2112	—	—
100	1445	1523	1649	1782	1904	—	—
200	1319	1390	1469	1522	1614	1749	2156
300	1235	1271	1333	1366	1418	1502	1694
400	1153	1193	1225	1250	1305	1327	1436
500	1094	1117	1143	1157	1175	1216	1278
600	1045	1060	1074	1086	1098	1115	1165
700	999	1006	1027	1032	1026	1040	1078
800	958	961	985	981	962	983	1008
900	926	931	940	926	928	923	946
1000	900	900	905	894	888	880	890

(Für Wasser siehe nächste Seite.)

Hieraus ergiebt sich das obige Gesetz allerdings, da es selbst für $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ gilt und sich auch für andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, be-

[1]) l. c.

Wasser.

Druck in Atmosphären	0 bis 10°	10 bis 20°	20 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 60°	60 bis 70°	70 bis 80°	80 bis 90°	90 bis 100°	100 bis 1
	$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$										
1	14	149	257	334	422	490	556	—	—	—	—
100	43	165	265	345	422	485	548	—	—	—	1
200	72	183	276	350	426	480	439	600	—	—	1
300	98	205	286	357	423	481	528	590	641	682	1
400	123	221	298	363	429	478	527	575	626	673	9
500	149	236	306	370	429	482	523	566	611	661	9
600	169	250	319	372	429	484	520	557	605	650	9
700	192	262	326	377	434	478	523	550	598	637	9
800	213	272	339	378	438	480	518	546	595	630	8
900	229	289	338	389	437	479	514	550	584	621	8
1000	—	—	343	396	437	474	512	554	581	610	8

stätigt findet. Zweifellos ist den de Heen'schen Speculationen u Ergebnissen ein gewisser Werth nicht abzusprechen. Ich werde spä selbst noch eine annähernde Bestätigung beibringen, aber mehr einen Näherungswerth wird in ihnen de Heen selbst nicht seh

Für Wasser insbesondere hat die Darstellung der thermisch Ausdehnung grosse Schwierigkeiten bereitet. Potenzreihen genüg nicht recht. Mendeleef giebt die Gleichung [1])

$$12)\qquad \frac{1}{v} = 1 - \frac{\vartheta (t - 4)^2}{(94{,}1 + t)(703{,}5 - t)\,1{,}9}.$$

Sie gilt für Atmosphärendruck, woselbst das Dichtemaximum s nahe bei 4° C. liegt, bei steigendem Druck fällt die Temperatur Dichtemaximums. So beträgt sie nach Amagat bei etwa 42 Atm sphären 3,3°, bei 93 Atmosphären 2,2°, bei 145 Atmosphären 0,6° u vor 3000 Atmosphären bereits ist das Dichtemaximum überhaupt v schwunden. Berechnet man mit der Mendeleef'schen Formel Dichte für 100° C., so findet sich 0,95859, während nach der kannten Rossetti'schen Tabelle diese Dichte 0,95886 sein sollte, Unterschied ist nicht unbedeutend. Thiesen [2]) benutzt als For

$$13)\qquad \frac{1}{v} = \frac{(t - 3{,}98)^2}{503\,570}\,\frac{t + 283}{t + 67{,}26},$$

giebt jedoch selbst an, dass sie sich wesentlich dem in der betreffen Veröffentlichung allein in Frage kommenden Temperaturintervall bis 40° anschliesst; die grösste Abweichung zwischen den in dies

[1]) Beiblätter, Bd. 15, S. 758.

[2]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Rei anstalt, Bd. III, S. 67.

Intervall von ihm und anderen (Scheel und Diesselhorst) beobachteten und berechneten Zahlen beträgt noch keine Einheit der sechsten Decimalstelle. Bei 100° dagegen würde die Abweichung mehrere Einheiten der vierten Decimalstelle betragen, ungefähr wie bei der Mendeleef'schen Formel, mit der sie die Zahl der Constanten gemein hat.

Für Quecksilber endlich hat Bosscha [1])

$$14) \qquad v = v_0\, e^{0{,}000\,180\,77\,t}$$

gesetzt und damit bis zu etwa 260° Regnault's Beobachtungen hinreichend genau dargestellt, was um so bemerkenswerther ist, als sie nur eine einzige Constante enthält. L. Levy [2]) hat in einer bemerkenswerthen Dissertation als Formel eine Potenzreihe gewählt.

Die Gleichungen, welche aus dem Virialprincip folgen, geben keine bequeme Darstellung für v als Function von p und ϑ. Wir sahen jedoch bereits im ersten Bande, dass alle diese Gleichungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Ausdehnung von der Temperatur der Erfahrung entsprechen können, denn wie bei den Gasen steigt die relative Ausdehnung auch bei den Flüssigkeiten zuerst mit wachsender Temperatur, dieses lehren die beiden oben mitgetheilten Tabellen ohne Weiteres. Ein späteres Abnehmen der relativen Ausdehnung mit wachsender Temperatur, wie solche sich bei den Gasen findet, ist bei den Flüssigkeiten anscheinend nicht vorhanden, was auch leicht verständlich ist. Nach Seite 401 des ersten Bandes würde hiernach die van der Waals'sche Formel verlangen, dass v nicht grösser sein darf als $3\,b$, das heisst als das kritische Volumen. Also bis zum kritischen Zustande soll ein stetes Ansteigen der relativen Ausdehnung stattfinden. Bei der Clausius'schen Gleichung findet das nämliche statt (Bd. I, S. 404). Die hier abgeleitete Formel kann man streng nicht prüfen, weil die Abhängigkeit des k von ϑ bei den Flüssigkeiten fast gänzlich unbekannt ist. Sieht man von einer solchen Abhängigkeit, die wohl auch nur geringfügig sein muss, ab, so bleibt

$$15) \qquad \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{1}{v}\,\frac{+ Rb\frac{\vartheta}{v}\frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} log\left(\frac{\vartheta}{v}\right) - \left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}\right) v^{-1}}{p - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} - \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} + Rb\frac{\vartheta}{v^2}\frac{7k-5}{4k}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}}$$

$$+ \frac{1}{v}\,\frac{R\left(1 + \frac{7k-5}{4k}\frac{b}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\right)}{p - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} - \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} + Rb\frac{\vartheta}{v^2}\frac{7k-5}{4k}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}}$$

[1]) Poggendorff's Ann., Ergänzungsband 5.
[2]) Dissertation, Halle 1881.

oder unter Vernachlässigung der Stossglieder überhaupt

$$16)\qquad \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{1}{v}\,\frac{R - \left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}v^{-\frac{1}{3}}\right)\frac{1}{v}}{p - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} - \frac{1}{3}\frac{F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}}.$$

Diese Gleichung präjudicirt nichts in Bezug auf $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$.

Auch hinsichtlich der Abhängigkeit vom Druck stehen die Flüss keiten zum Theil auf gleicher Stufe mit den Gasen, doch treten a Gegensätze auf. Vergleicht man z. B. die Tabelle auf Seite 365 ersten Bandes für Kohlensäure mit den hier gegebenen Zahlen Aether, so nimmt dort der relative Ausdehnungscoëfficient mit wa sendem Druck bei niedrigen Temperaturen stetig ab, bei höheren e zu, dann wieder ab. Bei Aether dagegen fällt der Coëfficient ste Das würde man im Verhältniss zu den Gasen nach dem Beispiel Kohlensäure erwarten. Dagegen zeigt sich bei Wasser zuerst e ständige Zunahme des Coëfficienten mit wachsendem Druck und spä erst nach 60 bis 70°, eine Abnahme wie bei Aether. Während a Aether einen Zustand darstellt, der als Fortsetzung des gasförmig Zustandes nach Seiten der niedrigen Temperaturen angesehen werd kann, findet das bei Wasser nicht statt, es bildet diese Fortsetzu erst bei Temperaturen über 60°. Hieraus wäre man versucht schliessen, dass Aether nur darum als jene Fortsetzung erscheint, w es seinem kritischen Zustande im untersuchten Intervall näher st als Wasser, dass es aber bei niedrigeren Temperaturen als die Beobachtung gelangten sich wie Wasser verhalten dürfte. Zahlen auf Seite 34 unterstützen diese Annahme in etwas, weil Abnahme des Coëfficienten mit wachsendem Druck bei steigen Temperatur ziemlich stark anwächst, mit fallender Temperatur w sie mehr und mehr sinken und zuletzt wohl in eine Zunahme üb gehen. Ist also das Verhalten des Wassers das allgemeinere Flüssigkeiten anzunehmende, so sollte der relative Ausdehnun coëfficient mit wachsendem Druck je nach der Temperatur (ob nied oder hoch) erst steigen, dann fallen (um im gasförmigen Zusta bei noch weiter anwachsender Temperatur abermals für grosse Dru zu steigen).

Nach der van der Waals'schen Gleichung fällt nun der relat Ausdehnungscoëfficient mit wachsender Dichte stets, so lange $v <$ ist (Bd. I, S. 402), er fällt auch noch, wenn v etwas grösser ist als Das sollte also z. B. bei Aether der Fall sein, und zwar würde sel bei der niedrigsten angegebenen Temperatur v noch kleiner sein der aus der Bedingungsgleichung (Bd. I, S. 402)

$$17)\qquad v^3 + \frac{8b}{\frac{b}{c}\vartheta - 2}v^2 - \frac{10b^2}{\frac{b}{c}\vartheta - 2}v + \frac{4b^3}{\frac{b}{c}\vartheta - 2} = 0$$

sich ergebende Werth für v. Bei Wasser würde v oberhalb 60° ebenfalls kleiner sein als dieser besondere Werth, unterhalb 60° grösser. Das ist aber ganz unverständlich, also kann die van der Waals'sche Gleichung für Wasser keine Anwendung finden.

Die Clausius'sche Gleichung führt zu einer sehr complicirten Bedingung; es müsste

$$v\left(\frac{2\vartheta}{(v-b)^3} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4}\right)\left(\frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)$$
$$-\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^2}\right)\left(\frac{v}{(v-b)^2} + \frac{2c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right.$$
$$\left. + \frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)$$

positiv sein für Temperaturen über 60°, negativ für Temperaturen unter 60°. Der einzige Factor, welcher negativ sein kann (wenn c positiv sein soll, worüber bald Näheres), ist der im ersten Product zuerst stehende. Ist er negativ, so wird jedenfalls Wasser sich wie Aether verhalten. Die Bedingung wäre unter allen Umständen

$$18_1)\qquad \frac{2\vartheta}{(v-b)^3} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4} > 0,$$

während sie an sich noch nicht genügen würde. Möglich ist diese Bedingung gewiss, da sie für $\vartheta = \infty$ schon erfüllt ist. Diese Bedingung setzt v in Abhängigkeit von ϑ und zwar sollte v um so grösser sein, je kleiner ϑ ist, darüber lässt sich aus den Zahlenangaben für Wasser nichts entnehmen, da die Zahlen in den einzelnen Spalten anscheinend nur wachsen oder nur fallen, doch ist es plausibel. Das entgegengesetzte Verhalten tritt jedenfalls ein, wenn

$$18_2)\qquad \frac{2\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4} < 0$$

ist. Es kann jedoch auch schon vorhanden sein, wenn diese Grösse noch positiv ist. Auch diese Bedingung ist möglich, und zwar gerade für niedrige Temperaturen, also kleine ϑ. Die Clausius'sche Gleichung ist hiernach günstiger gestellt als die van der Waals'sche. Gleiches gilt von der hier abgeleiteten Gleichung. Das ist alles nur qualitativ. Zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen, ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht wohl möglich.

Wir haben nun noch eine Frage zu behandeln. Wasser zeigt ein Minimum des Volumens, welches bei Atmosphärendruck bekanntlich fast genau auf die Temperatur $t = 4°$ C. fällt. Lassen die Zustands-

gleichungen ein solches Minimum erkennen, selbstverständlich nicht die darauf eingerichteten, wie die von Mendeleef, Thiesen und anderen?

Die de Heen'sche Zustandsgleichung würde ein solches Minimum des Volumens nur in der zweiten Form angeben lassen, woselbst $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ werden kann, wenn $a + b\vartheta = 0$ ist, während in der ersten Form $v = 0$ sein müsste. Also ist die erste Form unzulässig, wenigstens für Flüssigkeiten, die sich wie Wasser verhalten.

Nach der van der Waals'schen Gleichung kann $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ nur sein, wenn (Bd. I, S. 401)

$$18_3) \qquad \frac{\vartheta}{v - b} - \frac{2c(v - b)}{v^3} = \infty$$

ist. Soll $\vartheta = \infty$ ausgeschlossen sein, so kann, da v niemals 0 sein wird, nur noch $v = b$ in Frage kommen, alsdann wieder wäre $\vartheta = 0$. Die van der Waals'sche Gleichung lässt also hier gänzlich im Stich.

Nach der Clausius'schen Gleichung ist $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$, wenn entweder

$$18_4) \qquad \frac{1}{v - b} + \frac{c}{\vartheta^2 (v + \beta)^2} = 0$$

oder

$$18_5) \qquad \frac{\vartheta}{(v - b)^2} - \frac{2c}{\vartheta (v + \beta)^3} = \infty$$

ist. Soll in der Clausius'schen Gleichung für Flüssigkeiten c wie für Gase eine positive Grösse und ausserdem $v > b$ sein, so scheidet die erste Möglichkeit aus, es bleibt nur die zweite, und diese ist wiederum für plausible Werthe unerfüllbar. Hieraus schliessen wir, dass entweder die Clausius'sche Gleichung für Flüssigkeiten wie Wasser unzulässig ist, oder dass die Constante c darin keine Constante ist, sondern vom Aggregatzustande abhängt und negativ sein kann, während sie für Gase positiv sein soll. Oder, dass zwar c positiv ist, aber $v < b$ sein kann. Dieses ist aber wieder mit positivem c unvereinbar, denn dann wäre p negativ, also bleibt nur die Annahme, dass c negativ und $v > b$ ist. Hierin finde ich eine sehr starke Stütze für meine frühere Behauptung, dass Gase und Flüssigkeiten nicht die nämliche Zustandsgleichung mit gleichen Constanten haben, und es ist zu verwundern, dass man dieses einfache Kriterium anzuwenden unterlassen hat. Darf aber c auch negativ sein und ersetzen wir diese Grösse durch $-\alpha^2$, so wäre nach der Clausius'schen Gleichung das Volumenminimum $\bar{v}$ bestimmt durch

$$18_6) \qquad \frac{1}{\bar{v} - b} = \frac{\alpha^2}{\bar{\vartheta}^2 (\bar{v} + \beta)^2}$$

und da zugleich

$$\frac{\bar{p}}{R\bar{\vartheta}} = \frac{1}{\bar{v} - b} + \frac{\alpha^2}{\bar{\vartheta}^2(\bar{v} + \beta)^2}$$

ist, so hätten wir

$$\frac{2}{\bar{v} - b} = \frac{\bar{p}}{R\bar{\vartheta}},$$

oder

19) $$\bar{p}(\bar{v} - b) = 2R\bar{\vartheta}.$$

Druck, Temperatur und Grenzvolumen wären also mit einander nach einer dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechenden Regel verbunden. Nach Amagat's Versuchen soll die Temperatur des Dichtemaximums mit wachsendem Druck sinken, also müsste auch mit wachsendem Druck die Grösse $p(v - b)$ stetig kleiner werden, was sehr glaublich ist, da diese Grösse mit wachsendem p der Null zustrebt. Zahlenmässig ist die Formel mit Amagat's Versuchen nicht vereinbar, sie würde für b einen viel zu grossen Werth geben. Indessen sind diese Versuche selbst sehr unsicher.

Die hier aufgestellte Zustandsgleichung ergiebt wie die Clausius'sche die Möglichkeit eines Dichtemaximums. Nach der Formel für $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ auf Seite 35 folgt, dass nur der Zähler Null sein kann, und sie würde erfordern, dass für Flüssigkeiten $\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + v^{-\frac{1}{3}}\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}$ eine positive Grösse ist, worüber sich von vornherein nichts sagen lässt.

Das Auffallende der mangelnden Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung verliert jedoch seine Bedeutung, wenn man bedenkt, dass Flüssigkeiten, wie schon bemerkt, innerlich überhaupt nicht homogen sind, sondern als variable Gemische angesehen werden müssen, für welche einheitliche Formeln ja nicht bestehen. Die Constanten aller Formeln sind aus entsprechenden Constanten der einzelnen Theile der Flüssigkeiten zusammengesetzt, und zwar nach mit den Umständen variablen Verhältnissen. Indessen sind dadurch die Widersprüche zwischen den verschiedenen Annahmen, die dem Leser gewiss nicht entgangen sein werden (sie betreffen namentlich die Grössen c und $\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}$), nicht ganz zu erklären. Dieses dürfte hauptsächlich daran liegen, dass wir Grössen als constant ansehen und mangels ausreichender Erfahrungen als constant ansehen müssen, die es höchst wahrscheinlich keineswegs sind, namentlich nicht in so weiten Intervallen der veränderlichen Grössen. So hängt die „Constante" R ab von dem Molekulargewicht der Substanz. Welches Molekulargewicht haben Flüssigkeiten? Und ist dieses Molekulargewicht immer das nämliche? Die Frage wird im nächsten Abschnitt

behandelt. Nach neueren Untersuchungen scheint es Flüssigkeiten zu geben, welche in ziemlich weiten Intervallen der Versuchsbedingungen ein constantes Molekulargewicht aufweisen, wie Benzol, Aethyloxyd und andere; ja dieses Molekulargewicht scheint sogar mit dem im dampfförmigen Zustande übereinzustimmen. Für solche Flüssigkeiten hat R einen constanten Werth und sogar den im dampfförmigen Zustande der Substanz geltenden. Bei anderen Flüssigkeiten trifft das aber nicht zu, zum Beispiel bei der Reihe der Alkohole, der Säuren u. s. f. Nicht bloss ist bei ihnen das Molekulargewicht im flüssigen Zustande ein anderes als im dampfförmigen, sondern es ändert sich auch, wie erwartet werden muss, mit der Temperatur, indem es mit wachsender Temperatur abnimmt und bei der kritischen Temperatur vielleicht den im dampfförmigen Zustande geltenden Werth erreicht. So scheint das Molekulargewicht des flüssigen Wassers bei 0° C. und Atmosphärendruck fast viermal so gross zu sein wie das des Wasserdampfes, es nimmt dann mit steigender Temperatur ab, ist aber selbst bei 140° C. immer noch fast zweieindrittelmal so gross wie das des Dampfes. Bei Wasser ist also R kaum eine Constante, sondern eine Grösse, die von der Temperatur abhängt und von 0 bis 100° C. auf $\frac{2,8}{3,8}$ ihres Werthes sinkt. Wie sollen da die einfachen Zustandsgleichungen Anwendung finden können, wenn über so enorme Veränderungen ihrer „Constanten" keine Gewissheit und keine Uebersicht besteht? Denn was von der Grösse R gesagt ist, gilt nicht minder von allen anderen in diesen Gleichungen enthaltenen Grössen. Die Untersuchung der Molekulargewichte der Flüssigkeiten scheint die weitaus dringendste für eine Einsicht in das Wesen dieser Substanzen zu sein. Bis jetzt sind dazu nur erst Anfänge gemacht, und es wird auf diese Frage noch oft zurückgekommen werden müssen.

58. Capillarität der Flüssigkeiten.

Kaum ein Abschnitt der Physik ist so oft und von so vielen Seiten bearbeitet worden, als der von der Capillarität der Flüssigkeiten handelnde. Die Theorie, wie sie zuerst von Young concipirt wurde, sah ursprünglich einfach genug aus; je tiefer jedoch man in die Sache eindrang, desto verwickelter zeigten sich die Verhältnisse und eigentlich besitzen wir auch jetzt noch keine wirklich befriedigende Einsicht in den Grund der Erscheinung. Gegenwärtig müssen wir zwischen der älteren mechanischen Theorie und der neueren thermodynamischen unterscheiden. Die letztere scheint strenger als die erstere zu sein, weil sie von einem allgemeinen Princip Gebrauch macht, welches auch die Wärmeerscheinungen einbezieht. Dass sie jedoch die Erscheinungen dem Verständniss näher bringe als jene, kann man nicht behaupten. Sie wird später dargelegt werden.

Die mechanische Theorie hat ihren Höhepunkt in der genialen Bearbeitung von Gauss erreicht (Werke, Ausgabe von 1867, Bd. 5, S. 31 bis 77). Sie untersucht lediglich die Aenderungen, welche die potentielle Energie einer Flüssigkeit erfahren kann, welche bei oder in Berührung mit Substanzen irgend welche Gestaltänderungen durchmacht. Die Gestalt einer Flüssigkeit ist in stabilem oder labilem Gleichgewicht, wenn diese potentielle Energie unter den besonderen Verhältnissen einen Grenzwerth hat, ihre Variation also für alle unter diesen Verhältnissen möglichen Veränderungen gleich Null ist. Doch hat Gauss selbst auf die nothwendige Erweiterung dieser Theorie hingewiesen, wenn man die Wärmeerscheinungen einbeziehen will.

Sei die innere potentielle Energie der Flüssigkeit für sich U_1, die der Substanzen, mit denen sie in Berührung steht, U_2, die der äusseren Kräfte U', so wäre die ganze potentielle Energie

$$1)\quad U = U_1 + U_2 + U'.$$

Man nimmt nun an, dass die Wirkung zwischen den einzelnen Theilchen einer Flüssigkeit, und ebenso die von Theilchen von Substanzen auf einander selbst ein Potential hat. Wir nennen dieses Potential für den ersten Fall f, für den zweiten F, dann wird

$$2)\quad \begin{cases} U_1 = \frac{1}{2}\int \varrho\, d\tau \int \varrho' f(d\tau, d\tau')\, d\tau', \\ U_2 = \sum \int \varrho\, d\tau \int \mathrm{P} F(d\tau, dT)\, dT \end{cases}$$

zu setzen sein. ϱ, ϱ' sind die Dichten der Flüssigkeit an den Raumelementen $d\tau$, $d\tau'$; P bedeutet die Dichte der betreffenden Substanz an der Stelle dT; die Integrationen erstrecken sich über die Flüssigkeit und die sie berührenden Substanzen. Es ist schon im ersten Bande, Abschnitt 15, erwähnt, wie diese Ausdrücke unter der Annahme, dass die Dichte weder in der Flüssigkeit noch in den sie berührenden Substanzen variirt, auf Flächenintegrale zurückzuführen sind. Für continuirlich vertheilte Substanz hat man (Bd. I, S. 51, Gleichung 26),

$$3)\quad U_1 = \left(2\pi \varrho^2 (K) v - \frac{1}{2}\pi \varrho^2 (H) S\right) + U_1^{(0)}$$

und für molekular vertheilte (l. c. Seite 64)

$$4)\quad U_2 = 2\pi \delta^2 \psi(0) \Theta - \frac{1}{2}\pi \delta^2 [\vartheta(0) - \vartheta_0] \Sigma + U_1^{(0)}.$$

(K) und (H) sind die Gaussischen Capillaritätsconstanten, v, S sind Volumen und Oberfläche der Flüssigkeit, $\psi(0)$ und $[\vartheta(0) - \vartheta_0]$ entsprechen den Constanten (K) und (H), doch sind sie durchaus anderen Werthes als diese Constanten, denn Θ und Σ bedeuten Volumen und Oberfläche der Molekeln, wodurch δ die Dichte einer Molekel bezeichnet. Wir haben (Bd. I, S. 50)

5) $$(K) = -\int_0^{\delta_1} \alpha^2 f(\alpha) d\alpha, \quad (H) = +\int_0^{\delta_2} d\beta \int_\beta^{\delta_1} \alpha^2 f(\alpha) d\alpha,$$

dagegen

6) $$\psi(0) = -\int_0^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha, \quad \vartheta(0) - \vartheta_\sigma = \int_0^{\delta_2''} d\beta \int_\beta^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha$$

$$-\frac{1}{4\pi\alpha^2} \iint_\sigma \left(\int_r^{\delta_2''} d\beta \int_\beta^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha)\, d\alpha \right) d\sigma.$$

Es ist schwer zu sagen, worauf sich die Variationen beziehen sollen, wenn von der zweiten Form der inneren Energie ausgegangen wird, denn Θ und Σ wird man geneigt sein, bei constanter Temperatur für unveränderlich zu halten. Und sollten diese Grössen variabel sein, so müsste mindestens auch ϑ_σ variabel sein, da diese Grösse von der Grösse einer Molekel, also auch von Σ abhängt. Die (H) entsprechende Grösse $\vartheta(0) - \vartheta_\sigma$ müsste also bei der Variation von U_1 mit variirt werden und es gäbe eine eigentliche Capillaritätsconstante nicht recht. Eine andere Schwierigkeit besteht noch darin, dass, wenn Θ variirt, auch Σ variiren sollte und umgekehrt. Oder soll man annehmen, dass auch bei den Molekeln Aenderungen möglich sind, wobei die Dichte und Grösse unbeeinflusst bleiben und nur die Oberfläche, Inhalt und Gestalt variirt? Endlich bezieht sich Σ auf alle Molekeln, auch auf die im Innern der Flüssigkeit befindlichen, während sonst nur die Verhältnisse an der Oberfläche als maassgebend angesehen werden. Wie diesen Schwierigkeiten auf Grund der mechanischen Theorie der Capillarität Herr zu werden ist, weiss ich nicht. Es ist mir wohl bekannt, dass Boltzmann nachgewiesen hat, dass man auch auf Grund von Summationen statt Integrationen zu den Formeln der gewöhnlichen Capillaritätstheorie gelangen kann; allein eine solche Summenrechnung ist nicht gleichbedeutend mit einer Rechnung auf Grund der Annahme induvidueller Molekeln. Es scheint, als ob allein durch mechanische Betrachtungen eine sichere molekulare Capillaritätstheorie sich nicht begründen lässt und dazu in der That auf thermodynamische Principien eingegangen werden müsse. Und dieses ist auch ziemlich verständlich, da bei den Capillarerscheinungen die einzelnen Molekeln zu einander in Concurrenz treten und diese Concurrenz durch ein besonderes Gesetz, das Entropieprincip, geregelt wird.

Die mechanische Theorie der Capillarität wird also wohl oder übel von der Ansicht einer continuirlichen Vertheilung der Substanz ausgehen müssen. Dann aber bleibt noch ein Zweifel übrig, der gegen sie erhoben worden ist. Nämlich sie setzt voraus, dass die Dichte der Flüssigkeiten in der ganzen Substanz, bis zur mathematischen Oberfläche hin, überall die nämliche ist. Indessen hat schon Poisson ge-

zeigt, dass, wenn man diese Voraussetzung für die Oberfläche fallen lässt, man ebenfalls zu den gewöhnlichen Formeln gelangt. Die Rechnungen sind jedoch recht schwierig. Auch hat Villard Gibbs nachgewiesen, dass man selbst in der thermodynamischen Theorie Unterschiede in der Dichtigkeit der Flüssigkeit nicht anzunehmen braucht. Bleiben wir also bei den angegebenen Formeln, so wären die eigentlichen Capillaritätsgrössen die Grössen K und H.

Die Grösse K ist (Bd. I, S. 367) zuerst von van der Waals in die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten eingeführt worden und spielt seitdem in der Theorie dieser Substanzen mit Recht eine grosse Rolle. van der Waals hat jedoch einen anderen Ausdruck für diese Grösse, als die hier nach Gauss abgeleitete, er findet nämlich für sie wie Laplace

7) $$K = 2\pi\varrho^2 \int_0^\infty d\zeta \int_\zeta^\infty x\,dx \int_x^\infty f(r)\,dr.$$

Dieser Ausdruck aber ist mit dem von Gauss ermittelten nicht identisch. Bei der Wichtigkeit, welche diese Constante nunmehr erlangt hat, ist es nöthig, hierauf etwas genauer einzugehen, zumal dieselbe auch benutzt wird, um Schlüsse auf die molekularen Verhältnisse der Flüssigkeiten zu ziehen; ich folge dabei dem Gedankengange in meiner Abhandlung[1] „Untersuchungen über die Capillarität". Nach Laplace ist K diejenige Kraft, mit der ein beliebig langer Flüssigkeitsfaden, dessen Querschnitt eine Flächeneinheit beträgt, von einer beliebig ausgedehnten Flüssigkeitsmenge nach unten gezogen wird, wenn diese Flüssigkeitsmenge sich unterhalb einer Ebene befindet, die durch das untere Ende des Fadens zu diesem senkrecht gelegt ist. Diese Kraft haben wir aus unseren Potentialausdrücken abzuleiten. Das Potential einer Flüssigkeitsmasse von der Dichte ϱ auf ein Flüssigkeitselement $d\tau'$ von der Dichte ϱ' ist zunächst

8) $$P'\varrho'\,d\tau' = \varrho'\,d\tau' \iiint \varrho\, f(d\tau, d\tau')\,d\tau.$$

Wenn, was hier der Fall sein soll, $d\tau$ nicht der anziehenden Masse angehört und ϱ überall den gleichen Werth hat, geht dieses nach dem Green'schen Satz (Bd. I, S. 46) über in

9) $$P'\varrho'\,d\tau' = \varrho\varrho'\,d\tau' \iint \frac{dS}{r^2}\,\psi(r)\,\frac{\partial r}{\partial n},$$

woselbst r gleich dem Abstand des Flächenelementes dS vom Raumelement $d\tau'$ ist und $\psi(r)$ die Grösse

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 27, S. 544 ff.

10) $$\psi(r) = -\int_r^{\delta_2} \xi^2 f(\xi)\, d\xi$$

bedeutet, in der das Integral für $\xi = \delta_2$ verschwinden soll. Das Element $d\tau'$ stehe von der Grenzfläche der Flüssigkeit um ζ ab, angezogen wird es dann von allen den Flüssigkeitstheilchen, welche aus dieser Flüssigkeit durch eine von $d\tau'$ aus geschlagene Kugel ausgeschnitten werden, deren Radius gleich dem Wirkungsradius $\varDelta$ der Molekularkräfte ist. S_1 sei nun der ebene Theil der Flüssigkeitsoberfläche, der sich innerhalb dieser Kugelfläche befindet, S_2 das Stück dieser Kugelfläche, welches innerhalb der Flüssigkeit liegt, dann ist also

11) $$P'\varrho'\, d\tau' = \varrho\,\varrho'\, d\tau' \left(\iint_{S_1} \frac{d S_1}{r_1^2}\, \psi(r_1) \cos(r_1, n_1) + \iint_{S_2} \frac{d S_2}{r_2^2}\, \psi(r_2) \cos(r_2, n_2) \right)$$

n_1 verläuft ausserhalb der Flüssigkeit senkrecht zum ebenen Element $d\, S_1$, n_2 innerhalb der Flüssigkeit senkrecht zum Kugelflächenelement $d\, S_2$. Wir haben also

$$\cos(r_1, n_1) = \frac{\zeta}{r_1}, \quad \cos(r_2, n_2) = -1, \quad \text{ferner } r_2 = \varDelta,$$

somit

$$\iint \frac{d S_2}{r_2^2}\, \psi(r_2) \cos(r_2, n_2) = -\frac{\psi(\varDelta)}{\varDelta^2} \iint d S_2 = -2\pi\, \frac{\psi(\varDelta)}{\varDelta} (\varDelta - \zeta)$$

und, wenn wir mit u den Abstand des Elementes $d\, S_1$ von der die ebene Grenzfläche senkrecht schneidenden Axe des Fadens bezeichnen, ferner

$$\iint \frac{d S_1}{r_1^2}\, \psi(r_1) \cos(r_1, n_1) = 2\pi \int_0^{\sqrt{\varDelta^2 - \zeta^2}} u\, du\, \frac{\psi(r_1)}{r_1^2}\, \frac{\zeta}{r_1} = 2\pi \int_\zeta^{\varDelta} \zeta\, \psi(r)\, \frac{d r}{r^2},$$

letzteres, weil $r_1^2 = u^2 + \zeta^2$, also $u\, du = r_1\, d r_1$ ist.

Zusammen wird

$$P'\varrho'\, d\tau' = 2\pi\,\varrho\,\varrho'\, d\tau' \left(\zeta \int_\zeta^{\varDelta} \psi(r)\, \frac{d r}{r^2} - \frac{\varDelta - \zeta}{\varDelta}\, \psi(\varDelta) \right).$$

Die Kraft in Richtung von ζ wird erhalten durch Differentiation nach ζ und die Kraft auf den ganzen Faden durch fernere Integration nach ζ von 0 bis l, wenn l die Länge des Fadens bedeutet, also haben wir für diese Kraft, die wir mit K_L bezeichnen und welche eben die Laplace'sche Constante K sein soll, wenn noch $\varrho = \varrho'$ ist

$$12_1)\quad K_L = 2\pi\varrho^2 \int_0^l d\zeta \frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\zeta\int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2}\,dr - \frac{\Delta-\zeta}{\Delta}\,\psi(\Delta)\right),$$

indem dem Faden der Querschnitt 1 zuertheilt wird.

Lässt man die Integration gegen die Differentiation sich aufheben, so bleibt

$$12_2)\quad K_L = 2\pi\varrho^2\left(\zeta\int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2}\,dr - \frac{\Delta-\zeta}{\Delta}\,\psi(\psi)\right)_{\zeta=0}^{\zeta=l}$$

und weil

$$\int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2}\,dr = \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \frac{\psi(\Delta)}{\Delta} + \int_\zeta^\Delta r\,f(r)\,dr$$

ist, wird

$$12_3)\quad K_L = 2\pi\varrho^2\left(\psi(\zeta) - \psi(\Delta) + \zeta\int_\zeta^\Delta r\,f(r)\,dr\right)_{\zeta=0}^{\zeta=l}.$$

l kann nur gleich Δ sein, also

$$12_4)\quad K_L = 2\pi\varrho^2\psi(0) - 2\pi\varrho^2\left[\psi(\Delta) - \left(\zeta\int_\zeta^\Delta r\,f(r)\,dr\right)_{\zeta=0}\right].$$

Das erste Glied ist gerade die Gaussische Constante K, die wir jetzt mit K_G bezeichnen. Der Laplace'sche Ausdruck für K ergiebt sich, wenn wir erst differenziren und dann integriren. Wir haben alsdann

$$12_5)\quad K_L = 2\pi\varrho^2\int_0^\Delta d\zeta\left(\int_\zeta^\Delta \frac{\psi(r)}{r^2}\,dr - \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} + \frac{\psi(\Delta)}{\Delta}\right),$$

also

$$12_6)\quad K_L = 2\pi\varrho^2\int_0^\Delta d\zeta\int_\zeta^\Delta r\,f(r)\,dr = 2\pi\varrho^2\int_0^\Delta d\zeta\int_\zeta^\Delta r\,dr\int_r^\Delta f'(r)\,dr.$$

In den Grenzen dürfen wir Δ durch ∞ ersetzen, so dass K_L in der That das Laplace'sche K ist. Es wird aber

$$13)\quad K_L = K_G - 2\pi\varrho^2\left[\psi(\Delta) - \left(\zeta\int_\zeta^l r\,f(r)\,dr\right)_{\zeta=0}\right],$$

$\psi(\Delta)$ kann nach seiner Definition allerdings gleich Null angesetzt werden, soll auch $\left(\zeta\int_\zeta^\Delta r\,f(r)\,dr\right)_{\zeta=0}$ gleich Null sein, so müsste $\int_0^\Delta r\,f(r)\,dr$

endlich sein, und dessen ist man von vornherein in keiner Weise sicher. Schon die Annahme einer Anziehungskraft umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung, welche doch bereits von mehreren Seiten gemacht worden ist, würde unzulässig sein.

Also ist die Laplace'sche Constante K nicht identisch mit der Gaussischen; nicht einmal, ob sie mit ihr von gleicher Grössenordnung ist, steht fest.

Nun wäre noch zu fragen, welcher Ausdruck für K in die Zustandsgleichung einzutreten hat. Nach der hier dargelegten Theorie muss es der Gaussische sein. Es ist leicht zu beweisen, dass auch in der van der Waals'schen Formel das K diese Gaussische Constante ist, nicht die Laplace'sche, und dass auch van der Waals eigentlich zu ihr hätte gelangen müssen. Nämlich er berechnet K als entgegengesetzt gleich derjenigen Arbeit, die man leisten muss, wenn man, während eine Molekel erhalten bleibt, alle innerhalb seiner Wirkungssphäre vorhandenen Molekeln allein unter dem Einflusse der Wirkung dieser einen Molekel ins Unendliche zerstreut. Wie die Zerstreuung stattfindet, ist gleichgültig. Lassen wir die Molekeln sich radial von der festen Molekel entfernen und bezeichnen mit m die Masse, mit $f'(\xi)$ die Anziehung dieser Molekel im Abstande ξ, so wird die Arbeit

$$14)\qquad A_1 = -4\pi \int_0^{\Delta} r^2\,dr \int_r^{\infty} f'(\xi)\,d\xi \,.\, m\varrho,$$

wodurch man sofort auf den Gaussischen Ausdruck für K geführt wird. van der Waals dagegen zerschneidet die Wirkungskugel durch die Aequatorebene in zwei Hälften und denkt sich jede der Hälften als starres System für sich fortgeführt. Die Arbeit ist dann, wie sehr leicht abzuleiten,

$$15)\qquad A_2 = -4\pi\varrho m \int_0^{\Delta} dr \int_r^{\infty} \xi\,d\xi \left[f'(\xi) - f'\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 - r^2}\right)\right].$$

Anscheinend lässt nun van der Waals das Glied $f'\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 - r^2}\right)$ fort, was gar nicht nöthig und auch nicht ohne Weiteres zulässig ist. Wir haben aber

$$\int_r^{\infty} \xi\,d\xi\, f'\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 - r^2}\right) = \int_{\Delta}^{\infty} \xi\,d\xi\, f'(\xi),$$

somit

$$A_2 = -4\pi\varrho m \int_0^{\Delta} dr \int_r^{\Delta} \xi\,d\xi f'(\xi)$$

und

$$\frac{dA_2}{d\varDelta} = -4\pi\varrho m \int_0^{\varDelta} dr[\varDelta f'(\varDelta)].$$

Genau denselben Werth hat auch $\frac{dA_1}{d\varDelta}$, also wird $\frac{dA_1}{d\varDelta} = \frac{dA_2}{d\varDelta}$ und, weil A_1 und A_2 zugleich verschwinden müssen, $A_1 = A_2$.

Rechnungen genau derselben Art, jedoch etwas schwieriger durchzuführen, lassen erkennen, dass auch die Constante H nicht in der Laplace'schen, sondern in der Gaussischen Form gewählt werden muss, und zwar sowohl in den Formeln der Capillaritätstheorie als in den Zustandsgleichungen. Laplace hat bekanntlich drei Theorieen der Capillarität ausgearbeitet, und es ist bemerkenswerth, dass er in der dritten Theorie für H ebenfalls zu dem Gaussischen Ausdruck gelangt ist. Wie sich die thermodynamische Theorie der Capillarität zu diesen Constanten verhält, wird später erörtert werden.

Die Grössen K und H sind, wie schon bemerkt, mit der Temperatur veränderlich, von der Grösse H wissen wir das anscheinend bestimmt; von der Grösse K, die selbst der experimentellen Ermittelung unzugänglich ist, müssen wir es nach der Feststellung für H vermuthen. Die einfachste und am meisten angewandte Methode zur Bestimmung von H besteht in der Beobachtung der Steighöhe der Flüssigkeit in einer engen Röhre. Seien S_1, S_2, S_3 die Oberflächen der Flüssigkeit, der darüber befindlichen Substanz und der Röhre, S_{12}, S_{13}, S_{23} die Berührungsflächen zwischen den drei Körpern, H_1, H_2, H_3 die betreffenden Werthe von H für diese drei Körper, H_{12}, H_{13}, H_{23} die Werthe der nämlichen Grössen von Körper zu Körper, dann sind die Flächenglieder der potentiellen Energie

16) $$P = -\frac{1}{2} H_1 S_1 - \frac{1}{2} H_2 S_2 - \frac{1}{2} H_3 S_3 + H_{12} S_{12} + H_{13} S_{13} + H_{23} S_{23}.$$

Bedeuten aber S', S'', S''' die freien Theile von S_1, S_2, S_3, so wird auch

$$S_1 = S' + S_{12} + S_{13}, \quad S_2 = S'' + S_{12} + S_{23},$$
$$S_3 = S''' + S_{13} + S_{23}.$$

Die Werthe S', S'', S''' werden in dem betreffenden Experiment als unveränderlich angesehen, für die Variation kommt also allein in Betracht die Grösse

17) $$Q = \left(H_{12} - \frac{H_1 + H_2}{2}\right) S_{12} + \left(H_{13} - \frac{H_1 + H_3}{2}\right) S_{13} + \left(H_{23} - \frac{H_2 + H_3}{2}\right) S_{23}.$$

Bei Bestimmung der Steighöhe jedoch ist nur das erste Glied entscheidend, wenn der Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhre gleich Null ist. Sei nun diese Steighöhe h, der Radius der Röhre r und bezeichne a^2 den sogenannten Capillaritätscoëfficienten, bestimmt etwa durch die Gleichung

$$18_1)\qquad a^2 = r\left(h + \frac{r}{3}\right),$$

so hat man

$$19)\qquad \frac{H_1 + H_2}{2} - H_{12} = \frac{1}{2}\, g\,(\varrho_1 - \varrho_2)\, a^2,$$

woselbst ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 die der darüber befindlichen Substanz (Gas, Dampf oder eine andere Flüssigkeit) ist, und g die Schwereconstante bedeutet. Richtet man sich so ein, dass über der Flüssigkeit sich der Dampf, oder Luft oder ein anderes Gas befindet, so sind in hinlänglichem Abstand vom kritischen Zustand H_2, H_{12} sehr klein im Verhältniss zu H_1. In diesem Falle ist auch ϱ_2 geringfügig gegen ϱ_1 und die Gleichung ergiebt unmittelbar

$$19_1)\qquad H_1 = g\,\varrho_1\, a^2.$$

Also wäre H proportional $a^2\varrho$. Man darf aber die Bedingungen nicht vergessen, an welche eine solche Gleichung gebunden ist; zu je höheren Temperaturen man schreitet, desto weniger zulässig sind diese Bedingungen, weil einerseits ϱ_1 abnimmt und sich dem ϱ_2 nähert und gleiches auch für H_1 gilt, welches sich H_2 und H_{12} nähert. Im kritischen Zustand wäre schon allein wegen $\varrho_1 = \varrho_2$, $H_{12} = \frac{H_1 + H_2}{2}$. auch abgesehen davon, dass etwa auch a verschwindet. Also sind wir nicht eigentlich in der Lage, die Veränderlichkeit der Capillaritätsconstante für eine Flüssigkeit zu ermitteln, immer kommen noch andere Grössen dazu. Aber angenähert kann man wenigstens für gewisse Temperaturintervalle diese Veränderlichkeit feststellen.

Es sind nun eine grosse Menge von Untersuchungen über die Grösse a^2 ausgeführt worden, und es sind auch für sehr viele Flüssigkeiten Zahlenangaben vorhanden. Sämmtliche Untersuchungen stimmen darin überein, dass a^2 mit wachsender Temperatur fällt und zwar rascher als das Volumen wächst, so dass auch (H) mit wachsender Temperatur abnimmt. Statt bereits anderweitig veröffentlichte Ergebnisse anzuführen, theilt der Verfasser einige von ihm selbst erhaltene Zahlen mit, die sich auf das so viel untersuchte Wasser, auf Alkohol, Glycerin, Terpentinöl und Olivenöl beziehen, indem er zugleich die Werthe $\frac{a^2}{v}$ hinzufügt. Die Dichten sind dabei entnommen für Wasser aus der Tafel von Rossetti, für die anderen Flüssigkeiten aus einigen allerdings nicht sehr genauen, jedoch für diesen Zweck ausreichenden

eigenen Beobachtungen. Für Terpentinöl lagen keine entsprechenden Zahlen vor. Für Wasser sind 14 Versuchsreihen mit 14 Röhren im Temperaturintervall 0 bis 95° C. ausgeführt, für die übrigen Flüssigkeiten, bei denen die Beobachtungsschwierigkeiten sehr viel geringer sind als bei Wasser, nur je 2 an je 2 Röhren. Die Bearbeitung der Ergebnisse geschah bei allen Flüssigkeiten nach der gleichen Methode, worüber, wenigstens für die drei erstgenannten Flüssigkeiten, auf eine Veröffentlichung verwiesen werden mag[1]). Für Wasser gebe ich die Zahlen von 5 zu 5 Grad, für die anderen Flüssigkeiten nach den Temperaturen, bei welchen sie ermittelt wurden.

Capillaritätscoëfficienten.

Wasser			Alkohol			Glycerin		
t	a^2	ϱa^2	t	a^2	ϱa^2	t	a^2	ϱa^2
0°	14,99	14,99	14,5°	5,77	5,68	15,5°	10,68	10,66
5	14,88	14,88	29,7	5,53	5,36	52,1	10,51	10,40
10	14,77	14.76	50,9	5,21	4,93	76,5	10,26	10,06
15	14,65	14,64	66,3	4,98	4,63	112,5	9,84	9,45
20	14,53	14,50				147,9	9,32	8,74
25	14,39	14,35				163,9	9,12	8,47
30	14,27	14,20						
35	14.14	14,06						
40	14,00	13,89						
45	13,86	13,73						
50	13,73	13,56						
55	13,59	13,40						
60	13,44	13,22						
65	13,30	13,05						
70	13,16	12,87						
75	13,03	12,70						
80	12,89	12,54						
85	12,72	12,32						
90	12,57	12,14						
95	12,42	11,95						

(Für Terpentin- und Olivenöl a. f. S.)

Die Zahlen für a^2 sind in cmm gegeben, ϱ ist bei Wasser die wahre Dichte, bei den anderen Flüssigkeiten die auf die Dichte bei 0° bezogene. In allen Fällen ist zu erkennen, wie stark a^2 mit wachsender Temperatur abnimmt, noch stärker natürlich ϱa^2, also auch (*II*). Zur analytischen Wiedergabe der Abnahme kann man sich beliebiger

[1]) Weinstein, Capillaritätsuntersuchungen, Metronomische Beiträge Nr. 6. Berlin, J. Springer.

Terpentinöl			Olivenöl		
t	a^2	ϱa^2	t	a^2	ϱa^2
20,7°	5,93	—	16,3°	7,22	7,13
46,3	5,69	—	51,0	6,90	6,62
62,9	5,40	—	66,4	6,78	6,44
81,0	5,01	—	81,3	6,65	6,29
104,7	4,55	—	119,3	6,09	5,69
123,4	4,24	—	142,5	5,85	5,29
139,6	4,05	—	165,6	5,76	5,12
155,6	3,88	—	184,4	5,51	4,72
			199,6	5,20	4,40
			212,7	5,19	4,34
			221,2	4,99	4,15
			244,6	4,78	3,81

Darstellungen bedienen. Für Wasser bekommt man beispielsweise die einfache Formel

$$a^2 = 14{,}987\ (1 - 0{,}001\,458\,t) \cdot \varrho.$$

Die übrig bleibenden Differenzen gegen die beobachteten Werthe gehen nur wenig über 0,060 hinaus. Andere haben bei gleicher Formel andere Constanten ermittelt, darauf brauche ich hier nicht einzugehen.

Für Glycerin kommt das bemerkenswerthe Resultat heraus, dass die Grösse a^2 durch eine Beziehung

$$a^2 = 10{,}7312\ \varrho^{2{,}1889}$$

dargestellt werden kann, welche gegen die Beobachtungen nur Differenzen übrig lässt, die kaum 0,03 erreichen. Dagegen genügt eine lineare Formel nicht recht und eine quadratische schliesst sich den Beobachtungen nicht besser an, als die obige um eine Constante ärmere Formel. Wiederum reicht bei Wasser eine solche Formel gar nicht; berechnet man nämlich die beiden Constanten aus den zusammengehörigen Werthen für 0° und 95° und dann mit der Formel das a^2 für 50°, so ergiebt sich eine Abweichung von mehr als 0,5 gegen den beobachteten Werth.

Für Alkohol wiederum genügt eine einfache lineare Gleichung für a^2, ebenso für Terpentinöl und Olivenöl, für welches man sogar angesichts der Unsicherheit der Beobachtungen schon eine hinreichende Darstellung erhält, wenn man die Constanten auch nur aus den Beobachtungen bei den äussersten Temperaturen ermittelt. Da auch die Darstellung für Glycerin durch eine lineare Formel, wenn auch nicht eine ganz befriedigende, doch keineswegs eine schlechte ist, so scheint in Verbindung mit Ergebnissen anderer Beobachter in den meisten Fällen die Beziehung

20) $$a^2 = a' + b'\vartheta$$

stattzufinden. Infolge der immerhin nicht bedeutenden Abweichungen der Ausdehnung der Flüssigkeiten vom linearen Gesetz innerhalb des hier in Frage kommenden Temperaturintervalls lassen sich auch die $a^2 \varrho$ durch lineare Formeln nach der Temperatur ausgleichen. Eine Formel $a^2 = a'' + \frac{b''}{\vartheta}$ passt nicht, sie giebt in allen Fällen, wenn sie aus den Endwerthen berechnet ist, für die Mitte zu kleine Werthe. Besser eignet sich eine solche Formel für die Werthe $a^2 \varrho$, denen die Werthe von (H) entsprechen würden. Für Wasser beispielsweise würden Abweichungen übrig bleiben, welche 0,1 nicht erreichen.

Für Temperaturen, welche bis zur kritischen Temperatur heranreichen, besitzen wir u. a. sehr umfangreiche Untersuchungen von W. Ramsay und J. Shields[1]), die genauer besprochen werden müssen. Die Methode war ebenfalls die der Steighöhen. Aus der für die Kuppenkrümmung corrigirten Steighöhe h' ist die „Oberflächenspannung" γ, wie ich sie einstweilen mit den genannten Forschern bezeichnen will, vermittelst der Formel (vergl. 18_1 und 18_2)

21) $$\gamma = \frac{1}{2} g (\varrho_1 - \varrho_2) h' r$$

berechnet.

Die Beobachtungen reichen, wie bemerkt, bis zur kritischen Temperatur heran. Multiplicirt man die Grösse γ mit dem Molekularvolumen $\mathfrak{v}$ der Flüssigkeit, erhoben zur Potenz $^2/_3$, so nennt Ostwald aus leicht verständlichen Gründen

22) $$\mathfrak{g} = \gamma (\mathfrak{v})^{2/3}$$

die molekulare Oberflächenspannung, und es variirt diese aus doppelten Gründen, einmal weil γ mit der Temperatur sich ändert und dann, weil das Molekularvolumen gleichfalls nicht constant bleibt. Es ist schon oft vermuthet worden, dass bei manchen Flüssigkeiten das Molekulargewicht m mit fallender Temperatur zunimmt, indem Molekeln sich „associiren", zu Complexen zusammentreten, mit steigender Temperatur wird alsdann m abnehmen und sich dem für den Dampf geltenden Werth nähern. Ferner wächst v mit steigender Temperatur an, also kann jedenfalls $m v = \mathfrak{v}$ mit wachsender Temperatur sich ändern. Ob es zunehmen oder abnehmen wird, hängt von dem Verhältniss der Veränderung des Molekulargewichtes zu dem der Dichte ab, und es kann wohl sein, dass es erst abnimmt, dann zunimmt oder auch für ein bestimmtes Temperaturintervall constant bleibt u. s. f. Die Herren Ramsay und Shields haben nun gefunden, dass für gewisse Flüssigkeiten, wenn man für sie m unveränderlich annimmt, die molekulare

[1]) Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 12, S. 433 ff.

Oberflächenspannung bis zu etwa 6° Abstand von der kritischen Temperatur dargestellt werden kann durch eine lineare Formel der Temperatur, nämlich durch

$$\mathfrak{g} = \gamma(\mathfrak{v})^{2/3} = k(\vartheta' - \vartheta - d). \tag{23}$$

ϑ' ist die kritische Temperatur, d eine Constante, etwa 6°. Wählten sie für m die Molekulardichte im Dampfzustande, so war k für alle diese Flüssigkeiten fast gleich 2. Sie führen eine Reihe von 36 solchen Flüssigkeiten an, bei denen k nur zwischen 2,307 und 1,956 schwankt. Die Formel stimmt mit ihren Beobachtungen bis zu dem genannten Abstand von der kritischen Temperatur in der That ausgezeichnet, wie für einige Flüssigkeiten aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen ist.

Aethyloxyd			Ameisensaures Methyl			Benzol		
$\vartheta' - \vartheta$	$\mathfrak{g}$ beob.	$\mathfrak{g}$ berechn.	$\vartheta' - \vartheta$	$\mathfrak{g}$ beob.	$\mathfrak{g}$ berechn.	$\vartheta' - \vartheta$	$\mathfrak{g}$ beob.	$\mathfrak{g}$ berechn.
174,5	363,7	360,5	194	383,9	384,1	208,5	425,1	425,1
154,5	317,4	317,1	184	363,7	363,7	198,5	404,5	404,0
144,5	296,0	295,3	174	343,2	343,2	188,5	384,0	383,0
134,5	272,8	273,6	164	322,6	322,8	178,5	362,9	361,9
124,5	251,0	251,9	154	302,5	302,4	168,5	341,6	340,9
114,5	229,5	230,2	144	282,7	282,0	158,5	320,3	319,8
104,5	208,1	208,4	134	262,0	261,6	148,5	299,0	298,8
94,5	186,9	186,8	124	241,5	241,1	138,5	278,1	277,8
84,5	165,3	165,0	114	221,2	220,7	128,5	256,9	256,7
74,5	143,6	143,3	104	200,5	200,2	118,5	253,2	235,7
64,5	122,0	121,6	94	180,0	179,9	108,5	213,8	214,6
54,5	100,4	99,9	84	159,4	159,6	98,5	193,4	193,6
44,5	78,7	78,2	74	138,3	139,1	88,5	172,5	172,5
34,5	58,6	56,5	64	118,0	118,6	78,5	151,9	151,5
24,5	39,0	34,8	54	97,1	98,2	68,5	131,0	130,5
14,5	19,9	13,0	44	76,9	77,8	58,5	110,1	109,4
9,5	12,3	2,2	34	57,3	57,4	48,5	89,0	88,4
1,5	5,5	— 8,7	24	37,7	37,0	38,5	68,7	67,3
			14	19,2	16,5	28,5	48,6	46,3
			4	4,0	— 3,9	18,5	28,8	25,3
						13,5	19,9	14,8
						8,5	9,0	4,2

Die Formeln für diese drei Substanzen lauten

$$\mathfrak{g} = 2{,}1716\,(194{,}5^0 - t - 8{,}5^0), \quad = 2{,}0419\,(214^0 - t - 5{,}9^0),$$
$$= 2{,}1043\,(288{,}5^0 - t - 6{,}5^0),$$

als Einheiten gelten Gramm, Centimeter, Secunde.

Für die Berechnung in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur, wofür, wie bemerkt, Formeln dieser Art nicht reichen, soll folgende Darstellung zum Ziele führen

24) $$g = k\left(\vartheta' - \vartheta - d\left(1 - 10^{-\lambda(\vartheta' - \vartheta)}\right)\right).$$

van der Waals glaubt[1]), dass wenigstens für γ eine Formel von der Form

25) $$\gamma = A\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)^B$$

Ramsay's und Shields' Beobachtungen bis zur kritischen Temperatur selbst darstellt; für Flüssigkeiten mit constantem Molekulargewicht sollen A und B constant sein, für solche mit variablem soll mindestens B veränderlich sein, und zwar mit wachsender Temperatur (wachsender Dissociation, abnehmendem Molekulargewicht) anwachsen. Auch diese Formel stimmt gut mit den Beobachtungen, und dass sie bis zur kritischen Temperatur stimmen muss, wenn sie überhaupt stimmt, ist aus ihr selbst zu ersehen.

Aus diesem Verhalten haben nun Ramsay und Shields geschlossen, dass alle diese Flüssigkeiten und überhaupt sämmtliche, für welche k etwa den Werth 2 hat, als Flüssigkeiten das nämliche Molekulargewicht haben wie als Dämpfe. Mag das vielleicht etwas zu weit gehen, jedenfalls haben diese Flüssigkeiten ein constantes Molekulargewicht.

Bei anderen Flüssigkeiten findet das, wie gesagt, nicht statt. Als Beispiel führe ich mit den Forschern die Alkohole an.

Substanz	Temperatur t zwischen		
	16° und 46° k	46° und 78° k	78° und 132° k
Methylalkohol	0,933	0,969	1,046
Aethylalkohol	1,083	1,172	1,352
Propylalkohol	1,234	1,213	—
Isopropylalkohol	1,053	1,087	—
Butylalkohol	1,364	1,475	1,454
Isobutylalkohol	1,361	1,403	1,529
Amylalkohol	1,351	1,494	1,570
Allylalkohol	1,393	1,401	—
Glycol	1,036	1,159	1,286

Also bei Annahme des Molekulargewichtes im Dampfzustande kommen erheblich kleinere Zahlen für k heraus als 2 und ausserdem mit der Temperatur veränderliche. Die Zahlen wachsen der 2 zu.

[1]) Théorie thermodynamique de la capillarité u. s. f. Archives Néerlandaises, Tome XXVIII.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei gewissen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Valeriansäure, Buttersäure u. s. f.

Wasser haben die genannten Forscher noch besonders untersucht. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse für γ, $\mathfrak{g}$ unter der Annahme von $m = 18$, für das Molekulargewicht (Molekulargewicht des Wasserdampfes), $\frac{d(\mathfrak{g})}{dt}$ und zuletzt eine Zahl x, welche angiebt, ein wie Vielfaches von $m = 18$ man bei jeder Temperatur annehmen müsste, um mit der Formel $\mathfrak{g} = k(\vartheta' - \vartheta - d)$ dem ermittelten Werth von $\mathfrak{g}$ jedesmal nachkommen zu können.

t	γ	$\mathfrak{g}$	$\frac{d\mathfrak{g}}{dt} = k$	x
0	73,21	502,9	0,87	3,81
10	71,94	494,2	0,89	3,68
20	70,60	485,3	0,93	3,44
30	69,10	476,0	0,98	3,18
40	67,50	466,0	0,99	3,13
50	65,98	456,7	1,02	3,00
60	64,27	446,4	1,03	2,96
70	62,55	436,0	1,06	2,83
80	60,84	425,9	1,07	2,79
90	58,92	414,3	1,11	2,66
100	57,15	403,7	1,12	2,61
110	55,25	392,3	1,16	2,47
120	53,30	380,4	1,16	2,47
130	51,44	369,2	1,21	2,32
140	49,42	356,8		

Auch hier sieht man, wie k ständig mit der Temperatur anwächst und wie deshalb x abnimmt. Das Molekulargewicht des flüssigen Wassers wäre hiernach bei 0° C. mehr als 3,8 mal so gross wie im Dampfzustande, bei 140° C. aber nur noch etwa 2,3 mal so gross.

Bei so wandelbarer Constitution kann man auch hier nicht erwarten, für Flüssigkeiten, wie Wasser, die Alkohole, Säuren und so fort, zu irgend welchen einfachen und rationellen Beziehungen zu gelangen, die durch die ganze Temperaturscala genügen. Dieses klarzustellen, habe ich die wichtigen Untersuchungen von Ramsay und Shields, denen übrigens, wie diese Forscher selbst hervorheben, die von Eötvös[1]) und Schiff[2]) entsprechen, genauer dargelegt.

Aber es ist noch etwas zu bemerken. Die Grösse γ wird von den genannten als Oberflächenspannung der Flüssigkeit bezeichnet. Sie

---

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 27, S. 452.
[2]) Annalen, Bd. 233, S. 47.

theilen Thatsachen über Dampfperlen in ihren Beobachtungsröhrchen mit, aus denen sie schliessen zu müssen glauben, dass der Randwinkel, wenn die Flüssigkeit immer mit ihrem Dampf in Berührung steht, also nicht mit Luft, stets Null ist. Wie diese Behauptung mit den Ermittelungen anderer Forscher, welche die Flüssigkeitskuppe sich ständig abflachen sahen (siehe unten S. 56), zu vereinigen ist, weiss ich nicht. Aber dieses selbst zugegeben, ist doch die festgestellte Grösse γ nichts anderes als

$$26) \qquad \gamma = \frac{H_1 + H_2}{2} - H_{12},$$

und diese ist, namentlich in Temperaturen nahe der kritischen Temperatur, durchaus nicht allein von der Flüssigkeit abhängig, sondern auch von ihrem Dampf, denn es ist die mittlere Oberflächenspannung von Flüssigkeit und Dampf (jedes gegen sich selbst), abzüglich der Oberflächenspannung von Flüssigkeit gegen Dampf. Die Berechnung einer „molekularen Oberflächenspannung" $\mathfrak{g}$ hat also gar keinen physikalischen Sinn, sofern das Molekularvolumen von Flüssigkeit und Dampf ein verschiedenes ist. Nur in hinreichender Entfernung vom kritischen Zustand, woselbst H_2 und H_{12} gegen H_1 zu vernachlässigen sind, gewinnt die Grösse $\mathfrak{g}$ an Werth und man darf sie physikalisch als molekulare Oberflächenspannung gelten lassen. Vielleicht ist es diesem Umstande zuzuschreiben, dass die Formeln bei Annäherung an den kritischen Zustande versagen, auch abgesehen vom variabeln Molekulargewicht der Flüssigkeiten.

Führen aber ferner diese Formeln, wie z. B. die van der Waals'sche, zu einem Werthe $\gamma = 0$ für den kritischen Zustand, so folgt hieraus absolut nicht, dass eines der H gleich Null ist. Es ist lediglich $H_{12} = \frac{H_1 + H_2}{2}$, und das ist wohl glaublich, da dann wahrscheinlich sogar $H_1 = H_2 = H_{12}$ wird. Die Oberflächenspannungen selbst aber, welche doch von molekularen Anziehungskräften abhängen, können und werden kaum jemals verschwinden. Ist man doch selbst bei den sogenannten idealen Gasen in Zweifel, ob von Molekularkräften ganz abgesehen werden kann.

Ein anderer Umstand, auf den vorübergehend schon hingewiesen ist, betrifft Folgendes:

Die Capillaritätserscheinungen sind richtige Oberflächenerscheinungen. Sobald die Oberfläche sich ändert, ändert sich auch die Erscheinung. Und so kann man beispielsweise zeigen, dass die Steighöhe in einer Röhre wenig von der Temperatur der Flüssigkeitsmasse abhängt, dagegen fast ganz von der der Kuppe am Ende des Flüssigkeitsfadens. Das ist u. a. von Bède in Versuchen an Alkohol[1])

---

[1]) Recherches sur la capillarité, p. 198.

geschehen, aus denen sich ergiebt, dass die Steighöhe, wenn nur die Kuppe erwärmt wurde, fast ebenso gross war, wie wenn die ganze Flüssigkeit die betreffende Temperatur erhielt. Auf durchschnittlich 44 Millimeter Steighöhe betrug die Differenz bis zu 46° Temperatur nur wenige Zehntel Millimeter. Wolf[1]) ermittelte an Wasser, dass die Steighöhe sogar anwuchs, wenn ein Theil der Flüssigkeitssäule erwärmt wurde, entsprechend der dadurch entstandenen Volumenvergrösserung, und dass sie sofort abnahm, sobald die Kuppe erwärmt wurde. Auch der Verfasser ist zu keinem anderen Ergebniss gelangt; bei Wasser, wenn die die Kuppe umgebende Luft etwa 15° C. hatte, fand sich fast immer die gleiche Steighöhe, ob die übrige Flüssigkeit eine Temperatur von 0° oder 30° aufwies; ebenso bei Alkohol und Glycerin.

Hiernach sollte eigentlich in allen Formeln die Dichte diejenige der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Kuppe sein, und es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Dichte mit der Temperatur anders variirt als die der übrigen Flüssigkeit. Aus theoretischen Erwägungen hat de Heen in seinem bereits genannten Werke schliessen zu müssen geglaubt, dass die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit an der Oberfläche grösser ist als die in der Masse, und zwar um etwa zwei Drittel des Betrages.

Zuletzt ist noch zu bemerken, dass (H) nur dann $a^2 \varrho$ gleichgesetzt werden darf, wenn der Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhrensubstanz 0° ist. Das trifft gewiss selbst bei gut benetzenden Flüssigkeiten nicht für alle Temperaturen zu. Wolf fand schon, dass die Kuppenhöhe mit wachsender Temperatur abnimmt. Sie betrug bei

	Wasser	Aether	Schwefelsäure
in der Temperatur 18° . . .	1,95	1,80	1,81 mm
„ „ „ 100° . . .	1,87	1,60	1,73 „

Mir selbst ergab sich für eine so gut benetzende Flüssigkeit wie Alkohol bei

	20°	42°	54°	70°
Kuppenhöhe	1,108	1,098	1,087	1,072 mm

und ähnlich bei Wasser, wo in einer Röhre die Kuppenhöhe von 1,97 mm bei 20° bis 1,82 bei 85° abnahm.

Wenn nun der Randwinkel nicht immer Null ist, so besteht a^2 aus zwei Factoren, einem, der schon bezeichnet ist und

$$\left(\frac{H_1 + H_2}{2} - H_{12}\right) \frac{2}{g\,(\varrho_1 - \varrho_2)}$$

beträgt, und einem zweiten, der den Cosinus dieses Randwinkels ω enthält. Es ist aber

[1]) Poggendorff's Annalen, Bd. 101, S. 570.

27) $$\cos\omega = \frac{H_{23} - H_{13} + \frac{H_1 - H_2}{2}}{H_{12} - \frac{H_1 + H_2}{2}},$$

also lehrt die Beobachtung der Steighöhe auch nicht mehr angenähert die Grösse H für die Flüssigkeit kennen, sondern die

$$\frac{2}{g(\varrho_1 - \varrho_2)}\left[H_{23} - \frac{H_2 + H_3}{2} - \left(H_{13} - \frac{H_1 + H_3}{2}\right)\right]$$

oder

$$\frac{2}{g(\varrho_1 - \varrho_2)}\left(H_{23} - H_{13} + \frac{H_1 - H_2}{2}\right).$$

Setzen wir nun

28) $$\begin{cases} H_{23} = \varrho_2\varrho_3\,(H_{23}), & H_{13} = \varrho_1\varrho_3\,(H_{13}), \\ H_1 = \varrho_1\varrho_1\,(H_1), & H_2 = \varrho_2\varrho_2\,(H_2), \end{cases}$$

so wird diese Grösse

29) $$\overline{H} = \frac{2}{g(\varrho_1 - \varrho_2)}\left(\varrho_3\left[\varrho_2(H_{23}) - \varrho_1(H_{13})\right] + \frac{\varrho_1\varrho_1(H_1) - \varrho_2\varrho_2(H_2)}{2}\right).$$

In der kritischen Temperatur soll nun $\varrho_1 = \varrho_2$ werden, dann haben wir

30) $$\overline{H'} = \frac{2\varrho_1}{g(\varrho_1 - \varrho_1)}\left(\varrho_3\left[(H'_{23}) - (H'_{13})\right] + \varrho_1\frac{(H'_1) - (H'_2)}{2}\right);$$

und hieraus folgt, dass in der kritischen Temperatur die Steighöhe unbestimmt wird. Einige Forscher behaupten, dass diese Steighöhe, indem der Meniscus zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, selbst gleich Null wird. Aus der Formel ist dieses jedoch nicht zu entnehmen, denn wenn auch $(H'_{23}) = (H'_{13})$, $(H'_1) = (H'_2)$ werden sollte, bleibt $\overline{H'}$ doch unbestimmt. Andere sind der Ansicht, dass im kritischen Zustand überhaupt eine Auflösung der Flüssigkeit in dem Dampf und des Dampfes in der Flüssigkeit vor sich geht, so dass überall Flüssigkeit und überall Dampf vorhanden ist (Bd. I, S. 417). Das würde mit der Unbestimmtheit von $\overline{H'}$ in diesem Zustande gut stimmen.

Dagegen muss jedenfalls $(\varrho_1 - \varrho_2)\overline{H}$ im kritischen Zustand gleich Null sein, sowohl wegen $\varrho_1 = \varrho_2$, als wegen $H'_1 = H'_2$, $H'_{13} = H'_{23}$. Setzt man die Ermittelungen von $a^2\cos\omega$ fort, so sollte $a^2(\varrho_1 - \varrho_2)\cos\omega$ im kritischen Zustande verschwinden. Das ist, wie bemerkt, der Fall. Deshalb wird die Grösse $(\varrho_1 - \varrho_2)\overline{H}$ auch durch eine Function

$$(\varrho_1 - \varrho_2)\overline{H} = A\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)^B = A(1 - \tau)^B$$

dargestellt werden können, woselbst ϑ' die kritische Temperatur bedeutet, wie früherer Bemerkung zufolge von van der Waals geschehen ist.

Hiernach zeigt sich abermals, wie unsicher noch alles auf unserem Gebiete ist, da man noch nicht einmal weiss, welche physikalischen Grössen man eigentlich durch Beobachtungen der beschriebenen Art ermittelt, und da diese Beobachtungen ausserdem mehrere physikalische Grössen zugleich betreffen, die man zu trennen noch nicht vermocht hat.

Wir haben nun die thermodynamische Theorie der Capillarität zu betrachten und können uns hier an die Entwickelungen von Gibbs oder von van der Waals anschliessen. Gibbs hat zuerst eine solche Theorie in aller nur wünschenswerthen Vollständigkeit und Allgemeinheit gegeben. van der Waals hat eine andere solche Theorie ausgebildet, weil er glaubte, jener habe die Möglichkeit einer Dichteänderung der Flüssigkeit nach der Oberfläche hin nicht in Betracht gezogen, was freilich nicht zutrifft, da Gibbs über die Verhältnisse an der Oberfläche überhaupt keine Annahme macht. Beide Forscher gehen von den Principien der Thermodynamik aus und bedürfen dazu zunächst einer Ermittelung der Energie der Flüssigkeit.

Ich betrachte erst die van der Waals'sche Theorie, weil eine Hauptbemerkung, die zu machen ist, sich an das Vorhergehende anschliesst, und weil eine Angabe van der Waals' richtig gestellt werden muss, wenn man nicht die mechanische Theorie als ganz verfehlt (eigentlich unrichtig) ansehen will. van der Waals[1]) nimmt an, dass die Dichte einer Flüssigkeit sich nach der Oberfläche hin und namentlich unmittelbar in deren Nähe ändert und glaubt nachgewiesen zu haben, dass alsdann die Constante H, die bisher immer als die eigentliche Capillaritätsconstante angesehen worden ist, herausfällt und an ihre Stelle eine andere, sehr viel kleinere tritt. Er leitet für die Energie einer Flüssigkeit, deren Dichte nach der Oberfläche hin sich ändert, und die an der Oberfläche von einer Ebene begrenzt ist, auf eine Masseneinheit an einer beliebigen Stelle in ihrem Innern den Ausdruck ab

31) $$U'_1 = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4}\dots$$

C enthält irgend einen Anfangswerth und die kinetische Energie (die übrigens als unveränderlich angesehen wird), a soll die in seiner Zustandsgleichung ebenso bezeichnete Constante sein, $c_2, c_4, \dots$ sind reine Constanten, h ist eine Richtung senkrecht zur Oberfläche. c_2, c_4 sind Integrale nach Art der für (K), (H) angegebenen, jedoch mit K selbstverständlich, mit H aber auch nicht übereinstimmend. a ist

[1]) Théorie thermodynamique de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité, Archives Néerlandaises, Tome XXVIII.

die Constante (K), (H) selbst aber steht nicht in der Gleichung. Wäre nun van der Waals' Behauptung, dass (H) in der That in der Energiegleichung nicht vertreten sei, richtig, so müsste die Gaussische Theorie der Capillarität falsch sein, denn van der Waals' Formel muss in die Gaussische übergehen, sobald ϱ constant angenommen ist. Das muss eigentlich von vornherein gegen diese Behauptung misstrauisch machen, da die Gaussischen Entwickelungen bisher noch von allen als Muster mathematischer Strenge und physikalischer Eleganz angesehen werden. Aber die Sache liegt sehr einfach. Für ein constantes ϱ folgt $U' = C - a\varrho$. Diese Gleichung setzt van der Waals an, und ohne Begründung wird behauptet, a sei die in seiner Zustandsgleichung vertretene Constante, also (K). Dass man für U' eine Form der obigen Art annehmen darf, ist klar, ebenso klar ist jedoch die Unzulässigkeit jener Identificirung von a mit (K). Sieht man von C ab, worauf bei dieser Frage nichts ankommt, so ist die potentielle Energie auf eine Stelle der Flüssigkeit $\varrho \iiint f(r)\,d\tau$, also ist $a = -\iiint f(r)\,d\tau$, und dieses ist durchaus nicht gleich (K), vielmehr findet sich aus dem Green'schen Satz

$$\iiint f(r)\,d\tau = 4\pi\varrho\psi' + \iint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\,dS,$$

woselbst

$$\psi = -\int_r^{\delta_2} \xi^2 f(\xi)\,d\xi, \quad \psi' = -\int_0^{\delta_2} \xi^2 f(\xi)\,d\xi$$

ist. Also a besteht aus zwei Theilen, einer ist allerdings proportional (K), der zweite aber ist ein Flächenintegral, das zur Grösse (H) führt, sobald man eben weiter die Energie nicht an einer einzelnen Stelle, sondern für die ganze Flüssigkeit sucht. Absolut nichts berechtigt dazu, diesen zweiten Theil fortzulassen. Deshalb ist auch die von van der Waals für diesen Fall aufgestellte Schlussgleichung für die Energie mindestens ungenau. Er findet zunächst, wenn ϱ_1 die Dichte an irgend einer Ausgangsstelle der Flüssigkeit ist

$$32_1) \qquad U_1' = C - a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1)\int_0^{\infty} \psi(u)\,du.$$

$\int_0^{\infty} \psi(u)\,du$ ist die Laplace'sche Constante (K). Da er a dieser Constante gleich ansieht, erhält er $-a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1)(K) = a\varrho$ und damit die oben angegebene Formel. Es muss aber sein

$$a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1)(K) = -(K)\varrho - \varrho_1 \iint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\,dS$$

und damit

$$32_2)\qquad U_1' = C - (K)\varrho - \varrho_1 \iint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}dS,$$

wodurch sich diese ganze Theorie ändern würde. Sie muss sich auch ändern, denn da ganz dieselbe Vernachlässigung später auch bei der Ableitung der Energiegleichung für den Fall einer von einer Kugelfläche begrenzten Flüssigkeit gemacht wird, führt diese Theorie überhaupt nicht zu geometrischen Verhältnissen, und in der That wird man auch, wie ich glaube, vergeblich nach den bekannten Formeln der Capillaritätstheorie suchen, die doch nicht dadurch verschwinden können, dass man die Voraussetzungen so verallgemeinert, dass die einfacheren Grundlagen als Specialfall angesehen werden. Sie müssen doch mindestens bei der Specialisirung zum Vorschein kommen.

Hiervon ganz unabhängig ist der Werth der thermodynamischen Capillaritätstheorieen. Bei den Capillaritätserscheinungen soll die Temperatur ungeändert bleiben. Aus den beiden von Gibbs angegebenen allgemeinen Principien (Bd. I, S. 21, 22), dass zum Gleichgewicht eines abgesonderten Systems es nothwendig und hinreichend ist, dass für alle möglichen Aenderungen bei constanter Energie des Systems die Aenderung der Entropie Null oder negativ ist und bei constanter Entropie die Aenderung der Energie Null oder positiv ist, leitet van der Waals zunächst die Beziehung ab, dass bei den in Frage kommenden Erscheinungen die freie Energie (Bd. I, S. 90) einen Grenzwerth hat unter der selbstverständlichen Bedingung, dass die Masse des Systems ungeändert bleibt. Also soll sein, wenn wir unsere früheren Bezeichnungen aufnehmen

$$\delta \iiint \varrho (U - J\vartheta S - \lambda)\, d\tau = 0.$$

$U - J\vartheta S$ ist die freie Energie, λ ist der Lagrange'sche Multiplicator zur Berücksichtigung der Bedingung, dass $\iiint \varrho\, d\tau$ constant ist. U soll die kinetische und potentielle Energie der Molekeln enthalten; die Energie der äusseren Kräfte einzuführen, ist in concreten Fällen selbstverständlich nicht zu umgehen, für die thermodynamischen Betrachtungen aber kann sie fortgelassen werden. Da übrigens in diesen Betrachtungen die kinetische Energie der Molekularbewegung als constant angesehen wird, so unterscheidet sich die thermodynamische Theorie von der mechanischen nur durch Hinzufügung des Gliedes $J\vartheta S$. Demnach haben wir

$$33)\qquad \begin{cases} \text{mechanische Theorie:} & \delta \iiint \varrho (U - \lambda)\, d\tau = 0 \\ \text{thermodynamische Theorie:} & \delta \iiint \varrho (U - \lambda - J\vartheta S)\, d\tau = 0, \end{cases}$$

woraus recht deutlich erhellt, dass beide Theorieen, da auch ϑ constant bleiben soll, für $S = \text{Const.}$ genau das nämliche geben müssen. Mit

anderen Worten, die beiden Theorieen unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass die eine, die mechanische, die Capillarvorgänge als adiabatische (also auch als isentropische, Bd. I, S. 93) behandelt, die andere dagegen in dieser Beziehung nichts voraussagt. Letzteres ist zweifellos ein Vorzug der thermodynamischen Theorie, sie muss mehr lehren als die mechanische, aber was die mechanische entwickelt, muss sie auch vollständig enthalten; thut sie es nicht, so ist sie eben unrichtig oder unter unstrengen Annahmen durchgeführt. Die van der Waals'sche Theorie bezieht sich nur auf solche Veränderungen, von denen die Oberfläche der Flüssigkeit unberührt bleibt. Sie ist nicht eigentlich eine Capillaritätstheorie, sondern eine Ergänzung zu einer solchen. Nun nimmt van der Waals an, dass die Entropie nur als Function der Dichte angesetzt zu werden brauche, wie er selbst sagt, weil eine andere Annahme nicht zu Gebote steht. Ist also $F'(\varrho)$ der Theil der freien Energie, der nur von der Dichte abhängt und $F''(\varrho)$ der von den Veränderungen der Dichte in der Nähe der Oberfläche F bestimmte, so ist nach ihm

$$34)\qquad \delta\iiint \varrho\,(F'(\varrho) + F''(\varrho) - \lambda)\,d\tau = 0.$$

Wir haben für den Fall variabler Dichte diese Gleichung noch zu ergänzen durch die Glieder

$$\delta\iiint \varrho\left(\iint\frac{\psi}{r^2}\,\varrho\,\frac{\partial r}{\partial n}\,dF\right)d\tau - \delta\iiint\varrho\left(\iint\frac{\psi}{r}\,\frac{\partial\varrho}{\partial n}\,dF\right)d\tau + \delta\iiint\varrho$$
$$\left[\iiint\left((x-x')\frac{\partial\varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial\varrho}{\partial y} + (z-z')\frac{\partial\varrho}{\partial z}\right)f(r)\,d\tau\right]d\tau',$$

so dass thatsächlich wird

$$35)\qquad \begin{aligned}\delta\iiint\Bigg[\Bigg(&F'(\varrho) + F''(\varrho) - \lambda + \iint\frac{\psi}{r^2}\,\varrho\,\frac{\partial r}{\partial n}\,dF\\ &-\iint\frac{\psi}{r}\,\frac{\partial\varrho}{\partial n}\,dF + \iiint\Bigg((x-x')\frac{\partial\varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial\varrho}{\partial y}\\ &+ (z-z')\frac{\partial\varrho}{\partial z}\Bigg)f(r)\,d\tau\Bigg]\varrho\,d\tau' = 0.\end{aligned}$$

Mögen nun auch die hinzugefügten Glieder Functionen von ϱ und von dessen Veränderungen ergeben, die sich mit $F'(\varrho)$ und $F''(\varrho)$ vereinigen, so müssen sie doch einerseits die Capillarconstante H mitbringen und andererseits auch Flächenglieder, die in Bezug auf die Fläche variirt werden müssen. Als allein zu variirende Grössen sieht van der Waals ϱ und dessen Veränderungen an. Darf man die Variation der Fläche als unabhängig von derjenigen der Dichte und ihrer Veränderungen ansehen, so wird man zwei Systeme von Glei-

chungen erhalten, eins für die rein geometrischen Verhältnisse entsprechend der alten Theorie, ein zweites für die rein thermodynamischen entsprechend der — wie wir jetzt sagen müssen — Ergänzung aus der Thermodynamik. Vielleicht war das die Ansicht von van der Waals. Doch ist es mir zweifelhaft, ob diese Betrachtung an sich zulässig ist, nur dass die Erfahrung die reine mechanische Theorie so vollkommen bestätigt hat, giebt zu dieser Betrachtung ausreichendes Recht. Aber mag das auch sein, so scheidet doch darum die Capillarconstante H durchaus nicht aus der Capillaritätstheorie aus, um einer anderen Platz zu machen, sondern sie verbleibt in allen auf die geometrischen Verhältnisse sich beziehenden Formeln und die neue Constante tritt nur nebenbei auf und mehr in den Formeln für die thermodynamischen Verhältnisse. Um das noch schärfer zu erweisen, will ich untersuchen, zu welchen Ergebnissen die Gaussische Theorie führt, wenn man in derselben ϱ als variabel, jedoch nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche als variabel ansieht. Die potentielle Energie in einem Flüssigkeitselement $d\tau$, in dem die Dichte ϱ herrscht, ist, wie wir vorstehend schon angegeben haben,

36) $$\varrho\, d\tau\, U' = \Big[4\pi\psi\varrho + \iint \varrho \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n} dF - \iint \frac{\partial \varrho}{\partial n}\frac{\psi}{r} dF + \iiint \Big((x-x')\frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z-z')\frac{\partial \varrho}{\partial z}\Big) f(r)\, d\tau\Big]\varrho\, d\tau.$$

Im ersten Flächenintegral rechts ist ϱ die Dichte ϱ_F, in der Oberfläche, im zweiten ist $\frac{\partial \varrho}{\partial n}$ die Aenderung $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F$ der Dichte, wenn man von der Oberfläche in die Flüssigkeit eindringt. Abgesehen von Stellen, wo Kanten und Spitzen vorhanden sind, können wir beide Grössen als constant ansehen, also vor die Integralzeichen setzen. In den anderen Gliedern ist ϱ variabel. Wenn wir nun durch nochmalige Integration die Energie der ganzen Masse bilden, so haben wir als erstes Glied

$$\mathrm{I} = 4\pi\psi \iiint \varrho\,\varrho\, d\tau.$$

Wir setzen $\varrho = \varrho_i(1+\varepsilon)$, woselbst ϱ_i die constante Dichte innerhalb der Flüssigkeitsmasse und ε die Abweichung davon an der Oberfläche sein soll, so ist

$$\mathrm{I} = 4\pi\psi\varrho_i^2\tau + 8\pi\psi\varrho_i^2 \iiint \varepsilon\, d\tau + 4\pi\psi\varrho_i^2 \iiint \varepsilon^2 d\tau.$$

Da nun ε nur in der Nähe der Oberfläche von Null verschieden ist, so sind die beiden dreifachen Integrale mit ε und ε^2 nur über eine

Schale zu erstrecken, welche aussen von der Oberfläche F, innen von einer anderen Fläche F' begrenzt wird, von der aus nach innen der Flüssigkeitsmasse hin $\varepsilon = 0$ ist. $\iiint \varepsilon d\tau = \tau'$ giebt das Volumen dieser Schale, wenn sie an jeder Stelle im Verhältniss von ε zu 1 gedehnt ist, $\iiint \varepsilon^2 d\tau = \tau''$ gleichfalls das Volumen dieser Schale, wenn die Dehnungen jeder Stelle im Verhältniss von ε^2 zu 1 stattgefunden haben. Also

$$\mathrm{I} = 4\pi\psi\tau\varrho_i^2 + 8\pi\psi\tau'\varrho_i^2 + 4\pi\psi\tau''\varrho_i^2.$$

Das zweite Glied im Ausdruck (36) dreimal integrirt giebt

$$\mathrm{II} = \varrho_F \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r^2}\varrho\frac{\partial r}{\partial n}d\tau\right) = \varrho_F\varrho_i \iint dF\left(\iiint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}d\tau\right)$$
$$+ \varrho_F\varrho_i \iint dF\left(\iiint \frac{\psi}{r^2}\varepsilon\frac{\partial r}{\partial n}d\tau\right).$$

Der erste Theil in diesem Gliede ist der von Gauss bestimmte, im zweiten Theile bedeutet r den Abstand des Raumelements $d\tau$ vom Oberflächenelement dF. Wiederum ist der Raum auf die Schale einzuschränken. Aber hier kommt nicht einmal die ganze Schale in Frage, sondern nur derjenige schalenförmige Theil derselben, der aussen von F, innen von einer F parallelen und von F um den Wirkungsradius R abstehenden Fläche F'' begrenzt wird. In einer solchen Schale, die gegen die erst betrachtete auch nach van der Waals unendlich dünn sein soll, darf man ε als constant ansehen und gleich seinem Werth an der Oberfläche annehmen, also setzen

$$\varepsilon = \frac{\varrho_F}{\varrho_i} - 1 = \frac{\varrho_F - \varrho_i}{\varrho_i}.$$

Demnach wird das zweite Integral

$$\varrho_F(\varrho_F - \varrho_i)\iint dF\left(\iiint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}d\tau\right).$$

In beiden Integralen unter II kommt somit die nämliche Grösse

$$\iint dF\left(\iiint \frac{\psi}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}d\tau\right)$$

vor, aber die Integration nach τ erstreckt sich im ersten Integral über den ganzen Raum, im zweiten nur über die Schale zwischen F und F''. Reducirt man jedoch beide nach Gauss' Verfahren oder mit dem Green'schen Satz (Bd. I, S. 47 ff.) auf Flächenintegrale, so erhält man, indem

$$-\int_0^{\delta_3} \psi(r)dr = \vartheta(0),$$

gesetzt wird, woselbst das Integral für $r = \delta_3$ verschwinden soll, für beide Integrale erst das nämliche Glied $\pi\vartheta(0)$, und dann je ein Doppelflächenintegral nach F und für das zweite Integral ausserdem abzüglich noch ein weiteres Doppelflächenintegral nach F bezw. F''. Gauss hat nun bewiesen, dass solche Doppelflächenintegrale bei den üblichen Annahmen über die Molekularkräfte verschwindend klein sind, und das gilt auch hier für das Doppelflächenintegral nach F und F'', weil diese Flächen einander unendlich nahe sind. Also bleibt für beide Integrale das nämliche Glied $\pi\vartheta(0)$ allein stehen und es ergiebt sich, dass II mit dem Gaussischen Ausdruck stimmen muss, wenn man nur daselbst ϱ durch seinen Werth ϱ_F an der Oberfläche ersetzt. Das dritte Glied ist aus gleichen Gründen

$$\text{III} = \varrho_i \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r}\, d\tau\right) + (\varrho_F - \varrho_i) \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iiint \frac{\psi}{r}\, d\tau\right).$$

Abermals ist die Integration im zweiten Theile auf die Schale zwischen F und F'' einzuschränken. Genau die nämliche Reduction, die zur Gleichung für $\varrho\, d\tau\, U'$ geführt hat, giebt nun (Bd. I, S. 47)

$$\iiint \frac{\psi}{r}\, d\tau = \iint dF \frac{1}{r^2}\, \varphi(r) \frac{\partial r}{\partial n},$$

worin $\varphi(r)$ die nämliche Function von $\frac{\psi(r)}{r}$ ist wie $\psi(r)$ von $f(r)$, also

$$\varphi(r) = -\int_r^{\delta_4} \xi^2 \frac{\psi(\xi)}{\xi}\, d\xi = -\int_r^{\delta_4} \xi\, \psi(\xi)\, d\xi$$

ist, wobei das Integral für δ_4 verschwinden soll. Im ersten Integral ist F dieselbe Fläche wie F, im zweiten ist F die Fläche F und die Fläche F'', also

$$\text{III} = \varrho_i \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iint dF \frac{\varphi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}\right) + (\varrho_F - \varrho_i) \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F$$
$$\left[\iint dF \left(\iint dF \frac{\varphi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}\right) - \iint dF \left(\iint dF'' \frac{\varphi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}\right)\right]$$
$$= \varrho_F \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF \left(\iint dF \frac{\varphi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}\right) - (\varrho_F - \varrho_i) \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right)_F \iint dF$$
$$\left(\iint dF'' \frac{\varphi}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}\right).$$

Diese beiden Glieder sind aber verschwindend klein, da für die Functionen φ mindestens dasselbe wie für die Function $f(r)$ gelten

muss. In diesem Falle nämlich darf man das zweite Flächenintegral auf ein Flächenstückchen beschränken, welches dF umgiebt und sehr klein ist, so dass man ausserdem dieses Stückchen wie eben ansehen darf, alsdann ist $\frac{\partial r}{\partial n} = 0$ und dF proportional r^2, also das Integral jedenfalls Null. Das Gleiche gilt von dem zweiten Doppelintegral im zweiten Gliede, da F'' an F unendlich nahe liegt. III ist also ganz fortzulassen.

Nun das letzte Glied, es zerfällt in zwei Theile:

$$\mathrm{IV} = \varrho_i \iiint d\tau' \iiint \left((x-x')\frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z-z')\frac{\partial \varrho}{\partial z}\right) f(r)\, d\tau$$

$$+ \varrho_i \iiint \varepsilon\, d\tau' \iiint \left((x-x')\frac{\partial \varrho}{\partial x} + (y-y')\frac{\partial \varrho}{\partial y} + (z-z')\frac{\partial \varrho}{\partial z}\right) f(r)\, d\tau$$

In beiden Theilen kann sich die zweite Integration nach τ nur auf die schon bezeichnete Schale zwischen F und F' beziehen. Im zweiten Theile erstreckt sich auch die erste Integration nach τ' auf diese Schale, im ersten Theile dagegen sollte diese Integration die ganze Substanz betreffen. Bedenkt man aber, dass $f(r)$ nur einen Werth hat für $r < \varDelta$, wenn $\varDelta$ den Wirkungsradius bedeutet, so zeigt sich, dass diese erste Integration sich auf eine Schale zwischen F und einer neuen Fläche F_1 bezieht, die nach innen von F' dieser parallel im Abstand $\varDelta$ gezogen ist. Also zerfällt der erste Theil in zwei Theile, einen, in dem die erste Integration die Schale zwischen F_1 und F' umfasst, und einen zweiten für die Schale zwischen F' und F. Wir unterscheiden diese beiden Theile durch (1) und (2). Indem wir nun die zweite Integration ausführen, brauchen wir im Theil (1) nur den Theil der Schale zwischen F'' und F zu beachten, der an F' anliegt und nicht dicker ist wie $\varDelta$, der Radius der Wirkungssphäre, der also zwischen F' und einer dieser Fläche nach aussen im Abstande $\varDelta$ parallel gezogenen Fläche F_1' liegt. In dieser Schale aber wird die Dichte, wenn sie auch von ϱ_i verschieden ist, doch nur unendlich wenig variiren. Da nun die zweite Integration sich gerade auf Variationen der Dichte bezieht, so entfällt der ganze Theil (1). Genau in derselben Weise ist zu ersehen, dass auch der Theil (2) entfällt und überhaupt das ganze Glied IV, immer weil die grössten Integrationsweiten sich nur über $2\varDelta$ erstrecken. Also: Unter der Annahme, dass, wie auch die Dichte in der Nähe der Oberfläche sich verändert, sie doch innerhalb einer Wirkungssphäre als unveränderlich angesehen werden darf, ergiebt sich für die potentielle Energie einer Flüssigkeit der Werth

$$37)\qquad U = -(K)\,\varrho_i^2\,(\tau + 2\tau' + \tau'') + \frac{1}{2}(H)\,\varrho_F^2\,F,$$

woselbst, um es nochmals hervorzuheben,

38) $$\varrho = \varrho_i(1+\varepsilon),\ \tau' = \iiint \varepsilon\, d\tau,\quad \tau'' = \iiint \varepsilon^2 d\tau$$

ist. Also der Unterschied gegen den Ausdruck für constante Dichte besteht nur darin, dass τ durch die Volumina $2\tau'$ und τ'' vergrössert erscheint (wahrscheinlich verkleinert, da ε negativ sein wird) und dass im Flächenglied statt der inneren Dichte die Oberflächendichte steht. Die Capillaritätserscheinungen hängen vom zweiten Gliede ab, also ändert sich nichts, als dass an Stelle der inneren Dichte die oberflächliche gesetzt ist, und das ist zweifellos eine Verbesserung, nach dem was oben (S. 55) über die Abhängigkeit dieser Erscheinungen fast allein von der Oberfläche gesagt ist. Der obige Ausdruck weicht ganz und gar von dem von van der Waals abgeleiteten ab, wofür ich keine rechte Erklärung habe. Die Rechnung noch weiter zu führen, indem die obige Annahme, dass innerhalb einer Wirkungssphäre die Dichte constant ist, fallen gelassen wird, hat keine Schwierigkeit, aber auch keine Bedeutung. Das Wesentliche kann dadurch nicht geändert werden.

Nun die thermodynamische Theorie von Gibbs. Dieser Forscher trägt der Oberflächenenergie von vornherein Rechnung, wie aus der Grundgleichung 497 auf Seite 269 seiner von Ostwald übersetzten „Thermodynamischen Studien" hervorgeht, woselbst in der Energieänderung ein Glied $\sigma\delta F$ aufgenommen ist, zum ausdrücklichen Zweck den Flächenänderungen Rechnung zu tragen. Ich will seine Theorie hier mit den mir nöthig scheinenden Modificationen vortragen.

Wenn ein aus verschiedenen Substanzen A_1, A_2, A_3 ... bestehendes System Zustandsänderungen erfährt, so kann die Aenderung seiner Energie dargestellt werden durch (Bd. I, S. 115 u. ff.)

39) $$\delta U = J\Sigma\vartheta\delta S - \Sigma p\delta v + \Sigma\mu'\delta m' + \Sigma\mu''\delta m'' + \cdots + \Sigma\sigma\delta F.$$

Die m' bedeuten die Stoffmengen einer Art, die m'' die einer anderen Art, die m''' die einer dritten Art u. s. f., welche alle oder zum Theil in den einzelnen Substanzen A_1, A_2, A_3 enthalten sind, das Glied $\Sigma\sigma\delta F$ trägt den Energieänderungen in Folge irgend welcher Oberflächenänderungen Rechnung. Von äusseren Kräften ist der Bequemlichkeit halber abgesehen. Das System soll ein in sich abgeschlossenes sein, dann haben wir

$4O_1$) $$\delta\Sigma m' = 0,\quad \delta\Sigma m'' = 0, \ldots$$

Ferner soll es sich im Gleichgewicht befinden. Es muss dann $\delta U \geqq 0$ sein, während ΣS constant, also

$4O_2$) $$\delta\Sigma S = 0$$

ist. Ist nun der Vorgang, welcher zum Gleichgewicht führt, **umkehrbar**, so hätten wir

41) $$\delta U = 0$$

also zufolge jener Bedingungen

42) $$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \cdots$$

Die Temperatur muss also im ganzen System die nämliche sein, darf sich nicht ändern beim Uebergang von einer Substanz zu einer der anderen. Ferner müssen wir haben

43) $$\begin{cases} \mu_1' = \mu_2' = \mu_3' = \cdots \\ \mu_1'' = \mu_2'' = \mu_3'' = \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Die μ nennt Gibbs die Potentiale der Bestandtheile. Die Gleichheit der entsprechenden μ setzt bestimmte chemische Beziehungen fest. Endlich haben wir noch

44) $$\Sigma p \delta v = \Sigma \sigma \delta F.$$

Es handle sich um eine Flüssigkeit und eine mit ihr in Berührung befindliche Substanz, dann geht die letzte Gleichung über in

$$p_1 \delta v_1 + p_2 \delta v_2 = \sigma \delta F.$$

Entsteht nun δF dadurch, dass alle Theile von F in Richtung der betreffenden Normale n um δn bewegt werden, so lehrt die mathematische Betrachtung [1]), dass

45) $$\delta F = F\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right)\delta n, \quad \delta v_1 = F \delta n, \quad \delta v_2 = -F \delta n$$

ist, falls r', r'' die Krümmungsradien bedeuten und positiv sind, wenn die Krümmungsmittelpunkte in der Flüssigkeit liegen, woselbst p_1 der Druck ist. Also bekommen wir

46) $$\sigma\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) = p_1 - p_2.$$

Von der Einwirkung der Schwerkraft ist dabei abgesehen. Die Drucke sind also nicht gleich zu beiden Seiten der Trennungsfläche. Die Gleichung 44) erweist sich hiernach als die Gleichung für die Oberfläche der Flüssigkeit, wie sie die gewöhnliche mechanische Theorie der Capillarität unter Abstandnehmen von der Wirkung der Schwerkraft ermittelt. Doch wird in dieser gewöhnlichen Capillaritätstheorie $p_1 = p_2$ angenommen. In der That sind diese Grössen auch nur sehr wenig von einander verschieden. Die neugewonnenen thermodynamischen Ergebnisse sind in den Gleichungen 39) bis 43) enthalten. Gibbs verleiht der Grundgleichung 39) eine etwas andere Form. Zu beiden Seiten der Trennungsfläche F und etwa parallel zu ihr denkt er sich zwei Flächen F_1, F_2 gelegt, der Abstand der Fläche F_1 von F

[1]) Z. B. Kirchhoff, Mechanik, dreizehnte Vorlesung.

soll so gross sein, dass unterhalb F_1 nur homogene Flüssigkeit sich befindet, ebenso soll F_2 so weit von F entfernt sein, dass hinter F_2 nur noch homogene Substanz der anderen Art vorhanden ist; Inhomogenitäten sollen hiernach nur zwischen F_1 und F_2 vorkommen können. Eine dritte Fläche Θ soll alle drei Flächen F_1, F_2 und F in Form einer Cylinderfläche und F senkrecht schneiden. F_1, F_2, Θ begrenzen einen Raum, der Substanzen verschiedener Art einschliesst. U_1 sei die Energie in diesem Raum, da für ihn als Ganzes Arbeiten $p\,\delta v$ nicht in Betracht kommen, haben wir

47) $$\delta U_1 = \vartheta\delta S + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \cdots$$

Nun denken wir uns den Raum zwischen F_1, F, Θ mit Flüssigkeit von der Art, wie solche hinter F_1 sich befindet, und den Raum zwischen F_2, F, Θ mit der anderen Substanz von der Art, wie solche sich hinter F_2 befindet, erfüllt und bezeichnen mit $\bar{U}$, $\bar{S}$ u. s. f. die betreffenden Grössen für den ersten Raum, mit $\bar{\bar{U}}$, $\bar{\bar{S}}$ u. s. f. die für den zweiten Raum, da zugleich die Arbeiten $p'\delta v'$, $p''\delta v''$ zu berücksichtigen sind, so haben wir

48) $$\begin{cases} \delta\bar{U} = J\vartheta\delta\bar{S} + \mu_1\delta\bar{m}_1 + \mu_2\delta\bar{m}_2 + \cdots - p'\delta v' \\ \delta\bar{\bar{U}} = J\vartheta\delta\bar{\bar{S}} + \mu_1\delta\bar{\bar{m}}_1 + \mu_2\delta\bar{\bar{m}}_2 + \cdots - p''\delta v''. \end{cases}$$

Setzen wir jetzt

49) $$U - \bar{U} - \bar{\bar{U}} = (U),\ S - \bar{S} - \bar{\bar{S}} = (S),\ m - \bar{m} - \bar{\bar{m}} = (m),$$

so wird hiernach

50_1) $$\delta(U) = J\vartheta\delta(S) - p'\delta v' - p''\delta v'' + \mu_1\delta(m_1) + \mu_2\delta(m_2) + \cdots$$

oder weil

$$p'\delta v' + p''\delta v'' = \sigma\delta F$$

ist

50_2) $$\delta(U) = J\vartheta\delta(S) + \sigma\delta F + \mu_1\delta(m_1) + \mu_2\delta(m_2) + \cdots$$

Das ist die früher als Gleichung 497 bezeichnete Grundgleichung in Gibbs Theorie. (U), (S), (m) sind Differenzwerthe, davon herrührend, dass zu beiden Seiten an der Trennungsfläche nicht die gleichen Verhältnisse herrschen wie in genügender Entfernung von ihr zu beiden Seiten. Gibbs nennt sie die Grössen an der Trennungsfläche.

Die Gleichung 39) scheint mir vor der 50_2) den Vorzug grösserer Klarheit zu haben. Schreiben wir die Gleichung 50_2) in der Form

50_3) $$\delta(U) = \delta[J\vartheta(S) + \sigma F + \mu_1(m_1) + \mu_2(m_2) + \cdots]$$
$$J(S)\delta\vartheta - F\delta\sigma - (m_1)\delta\mu_1 - (m_2)\delta\mu_2 - \cdots,$$

so folgt, wenn weder die Temperatur, noch die Potentiale, noch die Spannungen sich ändern, bis auf Constanten

51) $$(U) = J\vartheta(S) + \sigma F + \mu\,(m_1) + \mu_2(m_2) + \cdots$$

Setzt man noch

52) $$\frac{(U)}{F} = (U)_F, \quad \frac{(S)}{F} = (S)_F, \quad \frac{(m)}{F} = (m)_F,$$

Grössen, welche Gibbs Oberflächendichten der betreffenden Grössen nennt, so wird ferner nach 50_3) für constantes F

53) $$\delta(U)_F = J\vartheta\,\delta(S)_F + \mu_1\,\delta(m_1)_F + \mu_2\,\delta(m_2)_F + \cdots$$

54) $$\delta\sigma = -J(S)_F\,\delta\vartheta - (m_1)_F\,\delta\mu_1 - (m_2)_F\,\delta\mu_2 - \cdots$$

Der Fall, dass die μ sämmtlich während eines endlichen Vorganges ungeändert bleiben, besagt, dass die einzelnen Substanztheile, wie sie sich auch ändern mögen, doch stets ihre Natur und ihren Zustand behalten sollen. Das kann gerade in dem uns beschäftigenden Vorgange angenommen werden, und ϑ ist gleichfalls constant, also trifft gerade für diesen Vorgang die Gleichung 51) zu, wenn auch noch die Spannung σ als im Vorgang fast unveränderlich angesehen werden darf, und dieses ist der Fall, da σ für eine beliebig gekrümmte Fläche fast denselben Werth hat wie für eine ebene Fläche, es ist ja nichts Anderes als die Grösse H. Gibbs untersucht sodann noch, unter welchen Umständen das durch 50_2) festgestellte Gleichgewicht ein stabiles ist, die Trennungsfläche also sich erhalten kann, worauf hier jedoch nicht einzugehen ist.

Zwischen den Drucken und den Potentialen bestehen noch folgende Beziehungen. Unter den früher angegebenen Bedingungen ist für jede der beiden Substanzen, und wenn die Dichten erhalten bleiben,

55) $$U = J\vartheta S - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots$$

also indem wir für die eine Substanz einfach, für die zweite Substanz doppeltaccentuirte Buchstaben anwenden,

56_1) $$\begin{cases} \delta p' = \dfrac{JS'}{v'}\delta\vartheta + \dfrac{m_1'}{v'}\,\delta\mu_1' + \dfrac{m_2'}{v'}\,\delta\mu_2' + \cdots \\ \delta p'' = \dfrac{JS''}{v''}\delta\vartheta + \dfrac{m_1''}{v''}\,\delta\mu_1'' + \dfrac{m_2''}{v''}\,\delta\mu_2'' + \cdots \end{cases},$$

die $\frac{m}{v}$ sind die Dichten der Stoffe, nennen wir sie ϱ, so wird also für jedes wirkliche Gleichgewicht

56_2) $$\begin{cases} dp' = \dfrac{JS'}{v'}d\vartheta + \varrho_1' d\mu_1' + \varrho_2' d\mu_2' + \cdots \\ dp'' = \dfrac{JS''}{v''}d\vartheta + \varrho_1'' d\mu_1'' + \varrho_2'' d\mu_2'' + \cdots \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen können wir wenigstens zwei der $d\mu$ durch die dp ausdrücken und dadurch die Gleichung 44) für die Spannung

vereinfachen, was deshalb wünschenswerth ist, weil die experimentelle Ermittelung der Potentiale meist fehlschlägt. Es bestehe jede der beiden Substanzen nur aus einem homogenen Bestandtheil, der bis zur Trennungsfläche seine Eigenschaften beibehält (z. B. Wasser, bezw. Dampf). Wir haben dann, indem die Indices fortgelassen werden,

$$dp' = \frac{JS'}{v'} d\vartheta + \varrho' d\mu'$$

$$dp'' = \frac{JS''}{v''} d\vartheta + \varrho'' d\mu''$$

somit nach 54)

$$57_1) \qquad d\sigma = -J\left((S)_F - \frac{S'}{\varrho' v'}(m)_F - \frac{S''}{\varrho'' v''}(m)_F\right) d\vartheta$$
$$- \frac{dp'}{\varrho'}(m)_F - \frac{dp''}{\varrho''}(m)_F,$$

$(S)_F$ war die Trennungsflächenentropie bezogen auf Flächeneinheit, setzen wir

$$\frac{S'}{v'} = (S')_{v'}, \quad \frac{S''}{v''} = (S'')_{v''},$$

so sind diese Grössen die Entropieen der beiden Substanzen bezogen auf Volumeneinheit und es bleibt

$$57_2) \qquad d\sigma = -J\left((S)_F - \frac{(S')_{v'}}{\varrho'}(m)_F - \frac{(S'')_{v''}}{\varrho''}(m)_F\right) d\vartheta$$
$$- \frac{dp'}{\varrho'}(m')_F - \frac{dp''}{\varrho''}(m'')_F.$$

Gibbs benutzt diese von ihm gefundene Gleichung, um einen wichtigen, zuerst von William Thomson aufgestellten Satz abzuleiten. Vergrössert man die Fläche F um eine Flächeneinheit und führt nun so viel Wärme zu, dass die Temperatur gerade constant erhalten bleibt (also z. B. keine Verdampfung eintritt), so vermehrt sich die Masse an der Trennungsfläche auf Kosten der beiden Substanzen um $(m')_F$ und $(m'')_F$. Also nimmt die Entropie der Substanzen ab um $(S')_{v'} \frac{(m')_F}{\varrho'} + (S'')_{v''} \frac{(m'')_F}{\varrho''}$, und die ganze Entropie nimmt zu um den Betrag $(S)_F - \frac{(S')_{v'}}{\varrho'}(m)_F - \frac{(S'')_{v''}}{\varrho''}(m'')_F$, also um die Grösse, welche in dem Ausdruck für $d\sigma$ als Factor von $d\vartheta$ steht. Andererseits ist die zugeführte Wärmemenge gleich $\vartheta \varDelta S$, somit wird diese Wärmemenge

$$58) \qquad Q = -\frac{1}{J}\vartheta\left(\frac{d\sigma}{d\vartheta}\right)_p = -\frac{1}{J}\left(\frac{d\sigma}{d\log\vartheta}\right)_p.$$

Sie setzt diese Wärmemenge in Beziehung zur Spannung. Wäre z. B., wie für manche Flüssigkeiten hinreichend erwiesen ist (vergl. S. 50), σ eine lineare Function von ϑ, so würde Q direct proportional ϑ anwachsen; wäre dagegen, was wir gleichfalls in manchen Fällen gleichzeitig für ausreichend erkannt haben, σ eine Function $A + \frac{B}{\vartheta}$, so müsste Q umgekehrt proportional ϑ sein. Man sieht, wie durch Beobachtung der Grösse Q Entscheidung über die Wahl der einen oder der anderen Formel getroffen werden könnte. Was für die interpolatorische Darstellung ziemlich gleichgültig ist, hat sofort physikalische Bedeutung, sobald aus ihm durch mathematische Operationen Folgerungen abzuleiten sind; ein neues Beispiel für den physikalischen Unwerth von Interpolationsformeln ohne rationelle Ableitung, mögen diese Formeln im Sinne der Interpolation auch völlig befriedigen. Der Volumenverlust $\varDelta v$ der beiden Substanzen betrug $\frac{(m')_F}{\varrho'} + \frac{(m'')_F}{\varrho''}$. Nun sind, wie schon bemerkt, p' und p'' einander immer sehr nahe gleich, dürfen wir dasselbe auch von dp' und dp'' annehmen und dp' und dp'' durch eine Grösse dp ersetzen, so enthält der Ausdruck für $d\sigma$ den obigen Volumenverlust als Factor von dp, somit wird

59) $$\varDelta v = -\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_\vartheta.$$

Der Flächenvergrösserung um eine Einheit entspricht also eine Arbeit gleich

60) $$W = -p\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_\vartheta = -\left(\frac{d\sigma}{d\log p}\right)_\vartheta.$$

Das sind die wichtigsten Folgerungen, die man bisher aus der thermodynamischen Theorie der Capillarität gezogen hat. Sie sind aber meist schon vor Ausbildung dieser Theorie auf einfacheren Wegen gefunden worden. Man kann diese Theorie noch erheblich verallgemeinern, wie es von Gibbs geschehen ist, allein die Unkenntniss, in der wir uns hinsichtlich der einzelnen Grössen schon in den einfachsten Fällen befinden, beschränkt den Werth solcher Entwickelung zunächst auf einen rein ideellen.

Zum Schluss dieses Abschnittes einige Angaben über die Beträge der in der Capillaritätstheorie eine Rolle spielenden Grössen. van der Waals setzt die Constante $K = \frac{a}{v^2}$, wo a die in seiner Zustandsgleichung enthaltene Constante ist. Mit den von ihm ermittelten Werthen von a und den gegebenen Beträgen des jeweiligen specifischen Volumens findet er für Aether bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre K gleich dem Druck von 1430 Atmosphären. Für andere Substanzen, die sich in Bezug auf ihren kritischen Zustand in dem-

selben Zustande befinden wie Aether bei 0° und 1 Atmosphäre mit Bezug auf seinen kritischen Zustand giebt er die folgenden Zahlen [1]):

Alkohol	$K = 2400$	Atmosphären
Schwefelkohlenstoff . .	$K = 2890$	"
Wasser	$K = 10700$	"
Chloräthyl	$K = 2040$	"
Schweflige Säure . . .	$K = 3060$	"
Kohlensäure	$K = 2820$	"
Essigsäuremethyläther .	$K = 2225$	"
Diäthylamin	$K = 1500$	"

Die Zahlen selbst werden als angenähert wohl gelten können und namentlich hinsichtlich ihrer Grössenordnung den Thatsachen entsprechen. Wasser steht an der Spitze, was zu erwarten war, da es überhaupt die bedeutendsten Capillarerscheinungen aufweist. Für K und H nimmt er die Laplace'schen Definitionen an. Nach diesen ist,

$$\text{wenn } K = \int_0^\delta \chi(y)\,dy \quad \text{gesetzt wird,} \quad H = \int_0^\delta y\chi(y)\,dy,$$

δ, wofür beide Integrale verschwinden sollen, können wir dem Wirkungsradius gleich setzen, alsdann ist H durchschnittlich proportional einem aliquoten Theil x_1 des Wirkungsradius und K, worauf schon Laplace und Gauss hingewiesen haben. Machen wir also $H = x_1 K$, so ergiebt sich z. B. für Wasser, wenn der obige Werth von K etwa für 100° C. Temperatur angesetzt (da Aether die kritische Temperatur etwa bei $t = 190°$, Wasser etwa bei $t = 360°$ hat) und für H nach der Tabelle auf Seite 54 die Zahl 114 genommen wird

$$x_1 = \frac{114}{10\,700 \times 1\,013\,217}\,\text{cm} = 0{,}000\,001\,05\,\text{cm}.$$

Bei den anderen Flüssigkeiten ist x_1 von derselben Grössenordnung. Demnach wird der Wirkungsradius nur wenige Tausendtheile einer mittleren Lichtwellenlänge betragen. de Heen giebt auf Grund einer freilich etwas unsicheren Theorie für den Wirkungsradius einer Wassermolekel 0,00003 cm. Da x_1 jedenfalls kleiner sein muss als dieser Wirkungsradius, braucht diese Zahl für die letztere Grösse der obigen für x_1 an sich nicht zu widersprechen, aber die mittlere Weglänge einer Molekel beim Wasserdampf ist (Bd. I, S. 382) gegen 0,0000071 cm, demnach scheint doch de Heen's Zahl zu gross zu sein, denn man wird wohl geneigt sein, die mittlere Weglänge grösser als den Wirkungsradius anzusetzen. Mir scheint sogar ersterer gegenüber selbst van der Waals' Zahl für x_1 zu gross zu sein.

[1]) Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, zweite Auflage, 1899, Theil 1, S. 175.

Ueber die Capillaritätserscheinungen bei Gemischen von Flüssigkeiten und bei Lösungen wird in einem späteren Capitel gehandelt.

59. Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten.

Für die Bewegung der Flüssigkeiten gelten die nämlichen Gleichungen wie für diejenige der Gase. Wo von thermischen Verhältnissen abgesehen wird, tritt eine Vereinfachung dadurch ein, dass man in den meisten Fällen die Flüssigkeiten als durch Druck allein wie incompressibel betrachten darf. Wenn also während der Bewegung nicht durch Wärmeeinflüsse ungleichmässige thermische Ausdehnung oder Zusammenziehung stattfindet, kann die Dichte als unveränderlich angenommen werden. Wir wollen letzteres voraussetzen und zusehen, ob und unter welchen thermodynamischen Bedingungen alsdann Bewegungen, wie wir sie bei Gasen schon untersucht haben, bei Flüssigkeiten möglich sind. Die Gleichungen sind aus Abschnitt 38 des ersten Bandes zu entnehmen. Indem wir darin

$$\sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = 0$$

setzen, woselbst die Dichte jetzt mit μ bezeichnet sein soll, haben wir

$$1)\quad \mu\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \mu X - \frac{\partial p}{\partial x} + \varrho \Delta u,$$

$$2)\quad \mu\left(\frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z}\right) = \mu Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \varrho \Delta v,$$

$$3)\quad \mu\left(\frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z}\right) = \mu Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \varrho \Delta w;$$

$$4)\quad -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

$$5)\quad J c_v \frac{d\vartheta}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial k \frac{\partial \vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial k \frac{\partial \vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial k \frac{\partial \vartheta}{\partial z}}{\partial z} + 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right).$$

Die Bedingungen an der Oberfläche bleiben ungeändert (Bd. I, Abschnitt 38, Gleichungen 9, 10, 11_1, 11_2, 12, 22, 23_1, 23_2). Zunächst fällt auf, dass die Gleichungen nur einen Reibungscoëfficienten ϱ enthalten, bei Flüssigkeitsbewegungen der betrachteten Art kommt in

der That nur ein solcher Coëfficient in Frage, da eben Dilatation nicht stattfinden soll. Die folgende Betrachtung hat sich nur auf diesen Coëfficienten zu beziehen.

Wir wählen wieder die stationäre Bewegung durch eine horizontale Röhre, in Richtung der Axe, welche x-Axe sein soll, bezeichnen den Abstand eines Theilchens von dieser Axe mit r, nehmen an, dass

$$u = f(r, x), \quad v = 0, \quad w = 0$$

ist, und untersuchen, ob eine solche Bewegung möglich ist. Zufolge 4) haben wir alsdann

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

also

$$u = f(r).$$

Die Druckcomponenten werden hiernach (Bd. I, S. 252)

$$6)\quad \begin{cases} X_x = Y_y = Z_z = p, \quad X_y = -\varrho \dfrac{\partial u}{\partial r}\dfrac{y}{r}, \quad Y_z = 0, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad Z_x = -\varrho \dfrac{\partial u}{\partial r}\dfrac{z}{r}; \\ X_n = -\varrho \dfrac{\partial u}{\partial r}, \quad Y_n = p\dfrac{y}{r}, \quad Z_n = p\dfrac{z}{r}, \quad N = p. \end{cases}$$

Die Bewegungsgleichungen geben:

$$7)\quad \begin{cases} 0 = -\dfrac{\partial p}{\partial x} + \dfrac{\varrho}{r}\dfrac{\partial\left(r\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)}{\partial r}, \\ 0 = -\dfrac{\partial p}{\partial y}, \\ 0 = -\dfrac{\partial p}{\partial z}, \\ J c_v \dfrac{\partial \vartheta}{\partial x} u = \dfrac{\varrho}{\mu}\left(\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \dfrac{k}{\mu}\left(\dfrac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial\left(r\dfrac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)}{\partial r}\right), \end{cases}$$

weil auch

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + u\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = u\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

ist und auch ϑ nur von x und r abhängen kann.

Da u nur von r abhängen soll, müssen wir haben

$$\frac{\varrho}{r}\frac{\partial\left(r\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)}{\partial r} = c_0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = c_0.$$

Hieraus und aus den folgenden beiden Gleichungen ergiebt sich

$$8)\qquad u = \frac{c_0}{\varrho}\frac{r^2}{4} + c_1 \log r + c_2,\quad p = c_0 x + c_1'.$$

Die Constante c_1 muss Null sein, weil in der Axe nur endliche Geschwindigkeit herrschen kann. Ferner nehmen wir an, dass die Flüssigkeit an der Röhrenwandung absolut fest hafte. Der Radius der Röhre sei R, dann haben wir noch

$$9)\qquad \frac{c_0}{4\varrho} R^2 + c_2 = 0,\quad \text{also } u = \frac{c_0}{4\varrho}(r^2 - R^2).$$

Nun noch die letzte thermodynamische Gleichung. Bei Flüssigkeiten ist $\bar{k}$ eine sehr kleine Grösse, gleichwohl darf von der Wärmeleitung nicht abgesehen werden. Wollten wir nämlich diese unbeachtet lassen, so müsste, wenn die vierte Gleichung erfüllt werden soll, entweder $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ oder $\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2$ eine Constante sein.

Das erstere gäbe überhaupt keine Bewegung, das zweite kann bei der in Frage stehenden Bewegung nur sein, wenn $R = 0$ ist. Also nur bei sehr dünnen Röhren ist eine Bewegung der behandelten Art ohne Rücksicht auf den Wärmeeinfluss möglich, sonst nicht. Und das ist sehr verständlich, denn durch die Reibung in der Flüssigkeit entsteht Wärme, und zwar in nach der Axe zu wachsender Menge. Also muss die Flüssigkeit nach der Axe zu an Dichte abnehmen, wenn nicht entweder die Wärme sofort abgeleitet wird oder der Querschnitt der Röhre so geringfügig ist, dass von den Dichtedifferenzen daselbst abgesehen werden kann. Letzteres ist die Voraussetzung, die stillschweigend bei der sogenannten Durchflussmethode zur Ermittelung des Reibungscoëfficienten ϱ gemacht wird. Ist der Druck am Beginn der Röhre p_a, der am Ende p_e, und bedeutet L die Länge der Röhre, so hat man

$$10)\qquad \begin{cases} c_1' = p_a,\quad c_0 = -\dfrac{p_a - p_e}{L},\quad p = p_a - \dfrac{p_a - p_e}{L}x, \\ \qquad u = \dfrac{R^2 - r^2}{4\varrho}\,\dfrac{p_a - p_e}{L}, \end{cases}$$

somit die in der Zeiteinheit durchgeflossene Masse

$$11)\qquad M = 2\pi\mu\,\frac{p_a - p_e}{4\varrho L}\int_0^R r(R^2 - r^2)\,dr = \frac{p_a - p_e}{8\varrho L}\,\pi R^4 \mu,$$

welch letztere Beziehung als die Poiseuillesche Gleichung bezeichnet wird und für den Reibungscoëfficienten die viel angewandte Formel ergiebt

12) $$\varrho = \pi \frac{(p_a - p^e)\mu}{8LM} R^4.$$

Ist aber R nicht hinreichend klein, so müssen wir in der letzten Gleichung die Leitungsglieder beibehalten. Da u nur von r abhängen soll, so darf, wenn μ von x nicht abhängt, was angenommen ist, auch ϑ nicht von x abhängen, und wir behalten

13) $$\varrho \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 = -\frac{\bar{k}}{r} \frac{\partial \left(r \frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)}{\partial r},$$

woraus folgt

$$\vartheta = c_1 + c_2 \lg r - \frac{\alpha r^4}{16}, \quad \alpha = \frac{1}{\varrho \bar{k}} \left(\frac{p_a - p_e}{2L}\right)^2.$$

c_2 ist Null und c_1 ist, wenn an der Oberfläche die Temperatur ϑ_0 herrscht, gleich $\vartheta_0 + \frac{\alpha R^4}{16}$, also dass wird

14) $$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{\alpha}{16}(r^4 - R^4).$$

Nun ist aber gerade für die Oberfläche noch eine Bedingung zu beachten, nämlich die unter 27_2) auf Seite 259 des ersten Bandes gegebene. Sie geht für unseren Fall über in

15) $$\left(\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} - \bar{k}' \frac{\partial \vartheta'}{\partial r'}\right)_{r=R} = 0.$$

$\bar{k}' \frac{\partial \vartheta'}{\partial r'}$ setzt die Bewegung der Wärme in der Röhrensubstanz, senkrecht von der Wandung fort, fest. Ist diese ebenso gross wie in der Flüssigkeit, so wird die Bedingung identisch erfüllt. Im Allgemeinen ist das selbstverständlich nicht der Fall, und dann haben wir eine Bedingungsgleichung zu viel und können ihr nur genügen, wenn die Bewegung der Wärme in der Röhrenwandung in ganz bestimmter Weise geregelt wird, nämlich so, dass

16) $$\left(\bar{k}' \frac{\partial \vartheta'}{\partial r'}\right)_{r=R} = \bar{k}\, \alpha \frac{R^3}{4}$$

wird, sonst ist die geforderte Bewegung, Flüssigkeitsbewegung, nicht möglich. Hieraus folgt, wie unrichtig unter Umständen das Experiment gehandhabt werden kann, wenn man die Röhre mit einem constanten Bade umgiebt. Will man all diesen Schwierigkeiten aus dem Wege gehen, so muss man entweder sehr enge Röhren benutzen, oder darf zwar weitere anwenden, alsdann jedoch nur mit geringen Druckdifferenzen arbeiten, es ist dann α klein und ϑ fast constant.

Nennt man ϑ_1 die Temperatur in der Axe, so wird

$$17_1)\qquad \vartheta_1 - \vartheta_0 = \frac{\alpha}{16} R^4.$$

Die durch die Reibung entstehende Temperaturdifferenz zwischen Röhrenaxe und Röhrenwandung ist also unter sonst gleichen Verhältnissen umgekehrt proportional dem Reibungscoëfficienten und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit. Ersteres besagt, dass sie mit zunehmender Geschwindigkeit in der Axe rascher wächst, als der Reibungscoëfficient abnimmt. Bedeutet übrigens u_1 diese Geschwindigkeit in der Axe, so haben wir auch

$$17_2)\qquad \vartheta_1 - \vartheta_0 = \frac{\varrho}{\bar{k}} \left(\frac{u_1}{2}\right)^2.$$

Beobachtungen über $\vartheta_1 - \vartheta_0$ und u_1 würden uns das Verhältnis $\frac{\bar{k}}{\varrho}$ der Leitfähigkeit zur Reibung kennen lehren. Bei idealen Gasen ist dieses Verhältniss das 1,6027fache der specifischen Wärme bei constantem Volumen (Bd. I, S. 352, Gleichung 2_2), die Werthe für Flüssigkeiten werden wir später kennen lernen. Doch sind sie nicht durch Beobachtungen der angegebenen Art ermittelt, noch auch wohl zu ermitteln. Zwar u_1^2 ist leicht zu bestimmen durch Feststellung der Durchflussmenge, aber die Temperaturdifferenz $\vartheta_1 - \vartheta_0$ wird man kaum mit hinreichender Genauigkeit bekommen.

Wenn ϑ_1 von ϑ_0 verschieden ist, dann muss nothwendig die Dichte in der Axe der Röhre eine andere sein als an der Röhrenwandung, und es treten auch Bewegungen quer zur Axe ein, indem innerhalb eines jeden Querschnittes die Flüssigkeit senkrecht nach unten sinkt, zuerst mit wachsender, dann wieder mit abnehmender Geschwindigkeit. Diese Querbewegung geht gleichfalls unter Reibung vor sich, und da sie auf die Längsbewegung trifft, müssen sich beide Bewegungen beeinflussen und so tritt die Querbewegung aus den Querschnitten heraus und in der Gesammtbewegung strömen die Theilchen nicht mehr in geraden Linien, sondern in complicirten Curven, wodurch auch Wirbel in der Flüssigkeit entstehen. In erster Näherung kann man dann von seitlicher Bewegung absehen und nur horizontale Längs- und verticale Querbewegung annehmen, das heisst, wenn die z-Axe horizontal, die y-Axe also vertical gelegt ist, $w = 0$ setzen. Ferner kann man die Bahnen der Theilchen als in Verticalebenen parallel der Axe liegend ansehen, und endlich darf man Producte und Potenzen von v und den Differentialquotienten fortlassen. Gleichwohl ist das Problem noch complicirt genug und die Lösung scheint mir ausserordentlich schwer zu sein, namentlich auch, weil einen unmittelbaren Antrieb zur Bewegung nach unten nur die Theilchen über der axialen Horizontalebene erhalten, nicht aber die unter dieser Ebene, welche

lediglich von jenen gedrängt werden. Da es sich jedoch nur um geringe Temperaturdifferenzen handeln kann, wenn man nicht solche ausserhalb des Experimentes absichtlich hervorruft, wird die Verticalbewegung nur sehr gering sein, indem jedes Theilchen Zeit hat, die Dichte seiner Umgebung anzunehmen, und man darf die Bewegung so ansehen, als ob es sich um axiales Strömen einer Flüssigkeit handelt, die entweder durch die ganze Masse gleiche Dichte hat, oder deren Dichte an jeder Stelle durch irgend welche Kräfte in stets gleicher, nur vom Axenabstand abhängiger, Grösse erhalten wird. Im ersten Falle bleiben alle früheren Formeln in Kraft, im zweiten Falle hat man nur noch die Bedingung, dass μ eine Function von r sein soll, zum Ausdruck zu bringen. Diese Function kann auch mit hinlänglicher Genauigkeit angegeben werden. Nennen wir μ_0 die Dichte der Flüssigkeit an der Röhrenwandung, so ist sie $\mu_0\,[1 - \beta\,(\vartheta - \vartheta_0)]$, wo β den Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit bedeutet, also von der Form

18) $$\mu = a + b r^4; \quad a = \mu_0 \left(1 - \frac{\alpha\beta}{16} R^4\right); \quad b = + \mu_0 \frac{\alpha\beta}{16}.$$

In den Formeln für u und ϑ wird auch dadurch nichts geändert. Die in der Zeiteinheit durchgeflossene Menge aber erhält einen anderen Werth und ist bestimmt durch die Gleichung

19₁) $$M = 2\pi \frac{p_a - p_e}{4\varrho L} \int_0^R r\,(R^2 - r^2)\,(a + b r^4)\,dr$$

$$= \pi R^4 \frac{p_a - p_e}{8\varrho L} \left(a + \frac{1}{6} b R^4\right),$$

oder

19₂) $$M = \pi R^4 \mu_0 \frac{p_a - p_e}{8\varrho L} \left(1 - \frac{5}{96} \alpha\beta R^4\right)$$

und nach Einsetzung des Werthes von α

19₃) $$M = \pi R^4 \mu_0 \frac{p_a - p_e}{8\varrho L} \left[1 - \frac{5\beta R^4}{96\,\varrho\,k} \left(\frac{p_a - p_e}{2L}\right)^2\right]$$

Das zweite Glied in der Klammer ist also die in Folge der Dichteungleichheit anzubringende Correctionsgrösse. Man kann nun ϱ entweder durch Auflösung dieser quadratischen Gleichung nach ϱ oder einer linearen Gleichung ermitteln nach Einsetzen eines Näherungswerthes für ϱ im Correctionsglied. Ob auf diese Correction jemals geachtet worden ist, weiss ich nicht. Bedingung für dieselbe jedoch ist, dass in der axialen Bewegung der Flüssigkeit, sowie in der dadurch bewirkten radialen Bewegung der Wärme ein stationärer Zustand von der angegebenen Art eingetreten ist.

Die anderen Methoden, die man zur Bestimmung des Reibungscoëfficienten hat, können in gleicher Weise für die thermischen Ver-

hältnisse corrigirt werden. Doch ist es freilich nicht leicht, die Bedingungen herzustellen, unter denen die jedesmal angenommenen Bewegungen wirklich stattfinden können, weil von der Bewegung der Wärmeeinfluss und von diesem die Bewegung abhängt. Und noch eins erhellt: Muss man dem Wärmeeinfluss Rechnung tragen, dann ist es nicht mehr zulässig, nur von einem Reibungscoëfficienten bei Flüssigkeiten zu sprechen, man muss dann zwei solche Coëfficienten einführen, ganz so wie bei den Gasen. Gleichwohl genügt schon eine oberflächliche Vergleichung der vorstehenden Entwickelungen mit den früher in Band I, Seite 261 bis 276 gegebenen zu ersehen, wie, bei aller Aehnlichkeit der Ausgangsformeln, so anders Flüssigkeiten sich verhalten als Gase.

Eine Uebertragung der Maxwell'schen Theorie der Gase auf die Flüssigkeiten ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch undurchführbar, schon weil wir Flüssigkeiten molekularkinetisch noch nicht zu definiren wissen. Sicher aber sind nach dieser Theorie die gewöhnlichen Gleichungen der Mechanik auch bei den Flüssigkeiten nur als erste Näherungsgleichungen in dem Sinne zu betrachten, dass die Druckkräfte nur durch eine Integrationsumgehung in expliciter Form gegeben erscheinen, während sie thatsächlich mit der Bewegung zugleich aus einem System simultaner Differentialgleichungen zu ermitteln sind.

Wir haben nun von den Constanten selbst zu sprechen.

Zuerst die Reibungsconstante, sie ist aus Bewegungserscheinungen an und in Flüssigkeiten nach den verschiedensten Methoden, namentlich aber nach der Durchflussmethode mittelst der Formel 12), welche auch als Poiseuille'sche Formel bezeichnet wird, bestimmt worden.

Ein Hauptergebniss aller bisherigen Untersuchungen von Flüssigkeiten besteht darin, dass der Reibungscoëfficient sehr stark mit der Temperatur variabel ist und zwar mit wachsender Wärme abnimmt. Letzteres steht in directem Gegensatz zu dem Verhalten des gleichen Coëfficienten bei den Gasen. Man sollte hiernach annehmen, dass, wenn der gasförmige Zustand nur als Fortsetzung des flüssigen zu betrachten ist, der Reibungscoëfficient bei irgend einer Temperatur ein Minimum erreicht und dann wieder anwächst.

Wir können aber die Sache anders auffassen, indem wir annehmen, dass die Reibung aus zwei Ursachen erwächst, einmal aus der Uebertragung von Bewegung durch die Berührungsfläche hindurch von der stärker bewegten Schicht zu der schwächer bewegten. Das ist die früher bei den Gasen als Reibung definirte Erscheinung. Sodann aus den Anziehungskräften zwischen den beiden Schichten an der Berührungsstelle [1]). Das wäre die eigentliche Flüssigkeitsreibung. Die

---

[1]) Grätz, Wiedemann's Annalen, Bd. 34, S. 25.

ganze Reibung ist die Summe beider. Erstere wächst mit der Temperatur bei Flüssigkeiten wie bei Gasen, letztere nimmt mit der Temperatur ab, ist aber bei Flüssigkeiten so weit bedeutender als bei Gasen, dass in nicht zu grosser Nähe des kritischen Zustandes sie fast allein in Betracht kommt und insgesammt also die Reibung mit wachsender Temperatur abnimmt. Ist nun diese letztere Reibung ϱ_a, die erstere ϱ_b und die ganze Reibung ϱ, so wäre

$$20) \qquad \varrho = \varrho_a + \varrho_b$$

und ϱ_a eine fallende, ϱ_b eine wachsende, ϱ bis in nicht zu grosse Nähe der kritischen Temperatur eine fallende Function der Temperatur. ϱ würde danach niemals Null sein und selbst ϱ_a und ϱ_b brauchten niemals Null zu sein, nur können beide sehr klein werden, ϱ_a bei hoher Temperatur, ϱ_b bei tiefer Temperatur. Diese Betrachtung ist sehr ansprechend und wird wohl auch den thatsächlichen Verhältnissen nicht zuwider sein. Für ϱ_a setzt nun Grätz in erster Näherung an

$$21) \qquad \varrho_a = A\,\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_1}.$$

Darin bedeutet ϑ' die kritische Temperatur der Flüssigkeit und ϑ_1 eine Temperatur, bei der die Flüssigkeit unter allen Umständen erstarrt, die also tiefer als die Gefriertemperatur derselben sein wird. Also würde $\varrho_a = 0$ sein bei der kritischen Temperatur und gleich unendlich bei jener absoluten Erstarrungstemperatur. A ist eine Constante.

Viel Werth ist einer solchen Formel nicht beizumessen, sie setzt auf der einen Seite voraus, dass schon im kritischen Zustande die Dämpfe sich wie ideale Gase verhalten, also keine Molekularkräfte besitzen, und auf der anderen Seite sollen bei starren Körpern unendlich grosse Molekularkräfte herrschen. Beides kann nicht wohl stattfinden. Gleichwohl scheint die Formel nach Grätz' Berechnungen in hinreichendem Abstande von den beiden genannten Grenzen brauchbar zu sein. Ich führe einige Beispiele aus des genannten Forschers Abhandlung an:

		$t = 10$	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60° C.
						Gährungsbuttersäure:						
ϱ	beobachtet . .	112,1	102,1	93,5	84,7	78,2	71,7	66,3	61,7	57,3	—	—
	berechnet . .	112,9	101,9	92,6	84,7	77,8	71,8	66,5	61,8	57,6	—	—
						Ameisensäure:						
ϱ	beobachtet . .	122,5	109,7	99,2	89,7	81,7	74,9	68,2	62,0	57,0	—	—
	berechnet . .	124,0	110,1	98,6	89,1	80,9	73,9	67,7	62,4	57,6	—	—

	$t = 10$	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60° C.
Kapronsäure:											
ϱ beobachtet	222,2	200,4	179,1	158,0	139,7	127,9	117,1	107,1	97,8	—	—
ϱ berechnet	226,0	197,4	175,3	155,8	140,4	127,7	116,6	107,1	98,7	—	—
Isobutylacetat:											
ϱ beobachtet	45,5	42,0	39,0	36,5	34,1	32,0	30,0	28,1	26,3	24,6	23,0
ϱ berechnet	45,8	42,2	39,1	36,4	34,0	31,8	29,8	27,9	26,2	24,6	23,2
Chloroform:											
ϱ beobachtet	36,0	34,0	32,0	30,5	29,0	27,5	26,0	25,0	24,0	23,5	—
ϱ berechnet	36,1	34,2	32,4	30,7	29,2	27,7	26,3	25,0	23,7	23,3	—
Aceton:											
ϱ beobachtet	24,0	23,0	22,0	21,0	20,0	19,0	18,0	17,0	16,0	—	—
ϱ berechnet	24,4	23,1	22,0	20,9	19,8	18,8	17,9	17,0	16,2	—	—
Toluol:											
ϱ beobachtet	38,2	35,4	33,1	31,1	29,3	27,6	26,2	25,0	23,8	22,6	21,4
ϱ berechnet	38,0	35,6	33,4	31,4	29,6	27,9	26,4	24,9	23,6	22,4	21,2

Für Wasser giebt Grätz folgende Zusammenstellung aller vorliegenden Versuche in Vergleichung mit der Berechnung nach seiner Formel, wobei er $\vartheta' = 390^0$, $\vartheta_1 = -28{,}62$, $A = 7{,}338$ annimmt:

	$t = 0$	5	10	15	20	25	30	40	50	60° C.
ϱ Poiseuille	100	85,2	73,5	64,3	56,7	—	45,2	37,0	30,8	—
ϱ Graham I	100	84,4	73,6	63,4	56,0	49,3	44,7	36,8	31,1	27,1
ϱ Graham II	100	84,8	72,9	63,7	56,0	50,5	45,0	37,0	31,0	26,9
ϱ Rellstab	100	85,3	73,5	63,0	55,5	48,7	45,0	37,2	31,2	—
ϱ Sprung	100	84,9	72,2	63,9	56,2	50,5	45,1	37,1	31,2	26,8
ϱ Slotte	100	—	—	—	56,4	—	45,2	36,9	—	—
ϱ Wagner	100	—	—	63,9	56,2	50,3	44,6	36,7	31,7	—
Berechnet	100	84,1	72,2	63,1	55,8	50,0	45,1	37,4	31,7	27,3

In allen Angaben ist der Reibungscoëfficient des Wassers bei 0° gleich 100 gesetzt. Zur Reduction auf absolute Einheiten in C-G-S sind sie mit 0,000178 zu multipliciren. Man wird gestehen müssen, dass die Grätz'sche Formel innerhalb der angegebenen Temperaturintervalle die Beobachtung sehr gut darstellt; freilich ist die geringste kritische Temperatur immer noch grösser als 230° und die höchste absolute Erstarrungstemperatur — 28,62° (für Wasser) angenommen.

Von Heydweiller's ausgedehnten Bestimmungen[1]) führe ich nur die für Wasser erhaltenen Zahlen an, welche bis zur Temperatur 160° angegeben sind. Demnach ist in C-G-S-Einheiten

$t =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100° C.	
$\varrho =$	17,85	13,07	10,05	8,01	6,55	5,51	4,70	4,07	3,57	3,17	2,84	$\times 10^{-5}$

$t =$	110	120	130	140	150	160° C.	
$\varrho =$	2,56	2,32	2,12	1,96	1,84	1,74	$\times 10^{-5}$

Mit $\vartheta' = 390^0$ berechnet sich aus den Zahlen für 0° und 60°, zwischen denen dem Obigen zufolge Grätz' Formel für Wasser Geltung hat, $\vartheta_1 = -27,1^0$ in sehr genauer Uebereinstimmung mit dem von Grätz aus den früher angegebenen Zahlen ermittelten Betrag. Man findet nun für 100° das $\varrho = 2,83$ fast genau der Beobachtung entsprechend. Für 160° wird $\varrho = 2,20$ statt 1,74. Also darf die Grätz'sche Formel bei Wasser mindestens bis 100° Anwendung finden, während sie darüber hinaus zu grosse Zahlen ergiebt.

Fast bis zur kritischen Temperatur hinan reichen die Bestimmungen von Warburg und Babo[2]) für flüssige Kohlensäure. Bei diesen Bestimmungen befand sich die Kohlensäure immer unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, während in allen früheren Fällen der Enddruck stets gleich dem Atmosphärendruck war. Hiernach ist der ermittelte Reibungscoëfficient in diesem Falle aus doppeltem Grunde veränderlich. Es fand sich

$t =$	5	10	15	20	25	29° C.
$p =$	40	45	51	58	65	70 Atmosphären
$\mu =$	0,922	0,895	0,864	0,827	0,783	—
$10^6\varrho =$	925	852	784	712	625	539

Die Drucke sind nur näherungsweise richtig, sie gehen also von 40 bis 70 Atmosphären; wegen ihres Verhältnisses zur Dichte verweise ich auf die Darlegungen in Band I, Seite 448. Lässt man diese Veränderlichkeit des Druckes und der Dichte zunächst noch auf sich beruhen und versucht, ob die Formel von Grätz auch noch für Kohlensäure in so grosser Nähe der kritischen Temperatur gilt, so ergiebt sich, dass für t_1 eine Temperatur von $+ 42^0$ anzusetzen sein würde, was selbstverständlich physikalisch unzulässig ist, da schon die kritische Temperatur $t' = 31,25^0$ ist. Ausserdem würde bei 29° die Grösse $\varrho = 224$, also kaum halb so gross werden, wie sie sein müsste. Wir sparen daher die Discussion dieser Ermittelung für spätere Darlegung.

Die Formel von Grätz ist eine Art rationelle Formel, es sind auch Interpolationsformeln versucht worden. So ist nach Helmholtz' Berechnung der Versuche Poiseuille's der Reibungscoëfficient des Wassers

---

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 59, S. 193.

[2]) Wiedemann's Annalen, Bd. 17, S. 416 ff.

$$\varrho = \frac{0{,}01779\,\mu}{1 + 0{,}0336793\,t + 0{,}0002209936\,t^2}$$

und nach O. E. Meyer's Berechnungen

$$\varrho = \frac{0{,}01775}{(1 + 0{,}01104\,t)\,(1 + 2.0{,}01104\,t)}.$$

Zu merkwürdigen Formeln ist de Heen [1]) gelangt. Rechnete er die Abnahme des auf Volumeneinheit bezogenen Reibungscoëfficienten $\varrho' = \varrho\,\mu$ von 10° C. ab für die nächsten 20° (also von 10 bis 30°), so fand er, dass diese Abnahme $\varDelta\,\varrho'$ sich durch eine Formel

22) $$\varDelta\,\varrho' = \varrho'^{\,1-\frac{1}{u}}\left(\frac{1}{c} - \varrho'^{\,\frac{1}{u}}\right)$$

darstellen liess, und c sowohl wie u hatten für alle von ihm untersuchten Flüssigkeiten fast denselben Werth, nämlich durchschnittlich war $u = \frac{1}{5{,}5}$, $c = 0{,}84$, wiewohl der grösste Betrag von $\varDelta\,\varrho'$ mehr als 20 mal so gross war wie der kleinste. Indem er diese Formel verallgemeinert, findet er für ϱ überhaupt

23) $$\varrho' = \left(\frac{e^{\frac{t}{u}} + A\,\varrho_0' - 1}{A\,e^{\frac{t}{u}}}\right)^u.$$

t ist die immer gleiche Temperaturdifferenz. Nimmt man wieder als Maass der Temperatur je 20° C., rechnet t von 10° C. ab, wofür $\varrho' = \varrho_0'$ sein soll, so findet de Heen für Amylbenzoat

$$A = 0{,}5563, \quad u = \frac{1}{0{,}361}, \quad \frac{1}{u} = 2{,}77$$

und damit folgende Vergleichung zwischen Rechnung und Beobachtung

	$t = 10$	30	50	70	90	110	130	150	170° C.
ϱ' berechnet . .	49,0	29,3	19,2	13,6	10,5	8,6	7,4	6,7	6,0
ϱ' beobachtet .	49,0	28,2	18,3	13,4	10,5	8,6	7,4	6,6	6,0

Die Uebereinstimmung ist zweifellos sehr gut und in Anbetracht des grossen Temperaturintervalls, welches vielleicht bis zu 150° der kritischen Temperatur nahe führt, und der geringen Zahl Constanten (nur 2) eigentlich auffallend. Eine theoretische Deutung seiner Formel hat de Heen, wie er selbst hervorhebt, nicht gefunden, sie sieht auch so eigenartig aus, dass eine solche kaum zu vermuthen ist.

[1]) l. c., S. 218.

Endlich ist zu erwähnen, dass nach Stoel [1]) der Reibungscoëfficient auch durch eine Formel

$$\log \varrho = a + b\vartheta, \quad \varrho = A e^{-k\vartheta}$$

sich soll darstellen lassen. Nach seinen eigenen Beobachtungen an Chlormethyl soll diese Formel den Beobachtungen von — 28° bis + 123°, also bis in die Nähe der kritischen Temperatur dieser Flüssigkeit ganz gut folgen. Er theilt die Abweichungen zwischen den von ihm beobachteten und den nach der obigen Formel berechneten, dem Reibungscoëfficienten proportionalen, Ausflussdauern mit, welche in der That nur bei der höchsten Temperatur 3 Procent, sonst in keinem Falle 2 Procent erreichen, bemerkt jedoch selbst, dass diese Abweichungen immerhin einen systematischen Gang aufweisen, zwischen — 28 und — 20 sind die berechneten Zahlen zu klein, zwischen — 20 und + 50 durchschnittlich zu gross, dann wieder bis etwa + 111° zu klein und zuletzt zu gross. Er findet

zwischen . .	—28 und —20°	—20 und + 50°	+ 50 und + 110°	bei 123°
Abweichung .	+ 1,0	— 0,2	+ 1,2	— 3,0 Proc.

Zugleich bemerkt er, dass die Grätz'sche Formel sich auf dieses weite Temperaturintervall nicht anwenden lässt.

Die Stoel'sche Formel findet auch Heydweiller an seinen oben mitgetheilten Versuchen hinreichend bestätigt. Doch kann sie naturgemäss auf theoretische Richtigkeit keinen Anspruch machen, da sie $\varrho = 0$ für $\vartheta = \infty$ ergiebt, während die Reibung nach einem Minimum späterhin wieder anwachsen muss.

Der Reibungscoëfficient der Flüssigkeiten hängt bei gleicher Temperatur auch vom Drucke, unter dem sie stehen, ab. Bei den Flüssigkeiten, die bisher untersucht sind, mit Ausnahme von Wasser, wächst dieser Coëfficient mit zunehmendem Drucke, also zunehmender Dichte. So fanden Warburg und Babo [2]) bei 25,1°

Druck	70	75	85	95	105 Atmosphären
Dichte	0,809	0,827	0,858	0,875	0,896
Reibungscoëfficient . . .	628	665	703	741	800 × 10—6.

Ein Gesetz, nach welchem der Coëfficient mit dem Drucke zunimmt, lässt sich nicht erkennen, nur dass die Zunahme mit wachsendem Drucke selbst noch zunimmt, scheinen die Zahlen anzudeuten; noch sicherer scheint das Anwachsen der Zunahme mit wachsender Dichte zu sein. Dieses Verhalten entspricht ganz dem der gasförmigen Kohlensäure bei höheren Drucken (Bd. I, S. 326). Indessen soll nach Warburg eine einfache lineare Gleichung nach dem Druck angesichts der Unsicherheit der Versuche genügen. Demnach wäre

24) $$\varrho = \varrho_0 (1 + \alpha p)$$

[1]) Grätz, Physikalische Revue, Bd. I, S. 515.
[2]) l. c., S. 27? ff



und α wäre für Kohlensäure, Benzol, Aether positiv. Zu einem entsprechenden Ergebniss ist de Heen[1]) für einige andere Flüssigkeiten, Amyl-Benzoat, Amyl-Valerat und Toluol, gelangt. Für Wasser hat er bis zu Drucken, die über 400 Atmosphären reichen, nicht die geringste Abhängigkeit von diesen Drucken feststellen können. Im Gegensatz dazu giebt Röntgen[2]) an, dass bei Wasser der Reibungscoëfficient mit wachsendem Drucke abnehmen soll, so dass sich Wasser entgegengesetzt wie alle anderen Flüssigkeiten verhalten würde. Er findet, dass, wenn die Ausflusszeit aus einer Capillare durch eine Formel für niedere Drucke dargestellt wird, diese Formel für höhere Drucke immer zu grosse Ausflusszeiten ergiebt, woraus zu schliessen ist, dass der Reibungscoëfficient des Wassers bei höheren Drucken kleiner ist als bei niederen. So betrugen die übrig bleibenden Fehler der Formel gegen die unmittelbaren Beobachtungen der Ausflusszeiten in Secunden

in 20 Versuchsreihen bei 1 Atmosphäre:

+ 13, + 3, + 10, — 2, — 7, — 12, — 5, — 8, — 9, — 2, — 14, 0, + 4, — 16, — 4, — 23, — 13, 0, 0, 0;

in 10 Versuchsreihen bei 19 bis 29 Atmosphären:

— 38, — 30, — 22, — 27, — 34, — 58, — 31, — 34, — 37, — 34.

Alle in zweiter Zeile aufgeschriebenen Differenzen haben dasselbe Zeichen, wobei das Zeichen — bedeutet, dass die Beobachtung geringere Ausflusszeit ergab als die Formel, und zugleich sind sie im Durchschnitt viel grösser, nämlich fast fünfmal so gross wie die als Unsicherheit der Formel oder der Beobachtung oder beider anzusehenden Zahlen der ersten Zeilen. Zu ganz demselben Ergebniss sind auch Warburg und Sachs[3]) gelangt. Sie finden für Wasser bei 20° C.

$$\varrho = \varrho_0 (1 - 0{,}000\,170\,p),$$

also einen negativen Factor für p, der übrigens nur etwa $^1/_{45}$ beträgt von dem entsprechenden positiven Factor für Kohlensäure und immer noch kaum $^1/_4$ bis $^1/_5$ von dem gleichfalls positiven für Aether und Benzol. Es ist möglich, dass in Folge der Kleinheit dieses Factors die Versuchsanordnung de Heen's nicht geeignet gewesen ist, ihn zu ermitteln. Dieses Verhalten des Wassers ist sehr seltsam. Es ist kaum anzunehmen, dass es bei allen Temperaturen stattfindet.

Eine sehr eingehende Versuchsreihe von Hauser[3]) bestätigt diese Vermuthung. Der Genannte findet nämlich, dass die Abnahme nur bis zur Temperatur 32° etwa stattfindet, in höheren Temperaturen wächst ϱ mit dem Druck an.

---

[1]) l. c., S. 227 ff.

[2]) Wiedemann's Annalen, Bd. 22, S. 510 ff.

[3]) Annalen der Physik, 4. Folge, Bd. 5 (1901), S. 597 ff.

Folgende Angaben dienen zur Bestätigung. Bezeichnet ϱ_{400} den Reibungscoëfficienten bei 400 Atmosphären Druck, ϱ_0 den bei mittlerem Druck, so ist nach Hauser

$t =$	15,0	2[illegible]	[illegible]0,5	[illegible]1,5	32,9	36,0	40,0	40,3° C.
$100\,\frac{\varrho_{400}-\varrho_0}{\varrho_0} =$	$-1,$[illegible]	$-0,5$	$-0,5$	0,0	0,0	0,0	$+0,7$	$+0,7$
$t =$	50,0	5[illegible],4	[illegible]8,5	70,5	79,6	90,3	98,4° C.	
$100\,\frac{\varrho_{400}-\varrho_0}{\varrho_0} =$	$-1,6$	$+1,6$	$+2,1$	$+2,5$	$+2,6$	$+3,4$	$+3,6$	

Bei 32° wäre der Coëfficient vom Druck unabhängig, bei tieferen Temperaturen nähme er mit wachsendem Druck ab, bei höheren würde er grösser. Formeln lassen sich nicht wohl angeben.

Wie vorhin bemerkt, gilt die für Kohlensäure angegebene entsprechende Formel unter der Voraussetzung, dass p den Druck der Flüssigkeit bedeutet, wenn diese sich unter gesättigtem Dampf befindet. Also können wir umgekehrt aus der Formel den Dampfdruck gemäss

25) $$p = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0} - 1\right)\frac{1}{\alpha}$$

berechnen. Darin ist nichts Besonderes enthalten. Aber de Heen hat die allgemein gültige Beziehung aufgestellt, dass die Dampfspannung einer Flüssigkeit und die Reibung für alle Temperaturen durch die Formel

26) $$p = e^{\frac{c}{\varrho}}$$

verbunden sein sollen.

Indessen bedarf diese Formel wohl einer Aenderung, um sie physikalisch brauchbar zu machen. Sie giebt für $\varrho = \infty$ die Dampfspannung $p = 1$, d. h. die Einheit zur Messung der Dampfspannung wäre die Spannung der erstarrenden Flüssigkeit. Nun ist aber diese Spannung sehr geringfügig, wenn nicht überhaupt Null, die Zahlen für die Dampfspannungen würden also ausserordentlich, wenn nicht unendlich gross. Die Formel wird verbessert, wenn man rechts -1 hinzufügt. Nennen wir dann den Werth von ϱ bei derjenigen Temperatur, für welche die Dampfspannung in irgend einem Maass p' sein soll, ϱ', so hätten wir

27) $$p = p'\left(e^{\frac{c}{\varrho}} - 1\right), \quad e^{\frac{c}{\varrho'}} = 2.$$

Prüft man aber diese Formel an Wasser, so ergiebt sich, dass sie durchaus nicht stimmt. Man findet, wenn man c aus dem Werth für ϱ bei 30° berechnet, der sehr sicher zu sein scheint, folgende Abweichungen der wirklichen Spannungen p_1 von den nach obiger Formel berechneten p (die ϱ sind der Zusammenstellung auf S. 81 entnommen) bei

$t =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$p_1 - p =$	$-7{,}00$	$-7{,}94$	$-6{,}31$	$0{,}00$	$+13{,}70$	$+39{,}00$	$+81{,}37$ mm

Ganz abgesehen von der Grösse dieser Abweichungen, welche bis zu 100° auf mehrere Hundert Millimeter steigen würde, zeigt schon ihr Gang, dass es wenigstens für Wasser ganz unmöglich ist, die Formel den Beobachtungen anzupassen. An den Werthen von ϱ wird das nicht liegen, denn diese sind gerade bei Wasser bis zu 60° höchstens um einige Procent unsicher. de Heen freilich, welcher die Constante c immer aus den Angaben bei der jeweilig grössten Spannung ermittelt, kommt bei den von ihm angeführten Beispielen für Wasser, Benzol, Ethylenbromür, Terebinthenessenz, Valeriansäure, Propionsäure, Essigsäure zu besseren Ergebnissen. Indessen vergleicht er nur die Logarithmen der Spannungen, nicht die Spannungen selbst — was natürlich einen bedeutenden Unterschied bildet — und dann zeigt sich auch nach seinen Rechnungen in allen Fällen ein bestimmter Gang in den Differenzen der berechneten Logarithmen gegen die beobachteten. Die Formel muss also aufgegeben werden.

Wohl durch die Formel de Heen's angeregt, hat Stoel[1]) eine andere Formel angegeben und an Chlormethyl und Kohlensäure geprüft. Er findet

$$p^{\frac{1}{8}} = \frac{Const.}{\varrho}.$$

Diese Formel ist physikalisch besser begründet als die ursprüngliche von de Heen, denn für $\varrho = \infty$ giebt sie $p = 0$, was zu erwarten steht. Für $\varrho = 0$ freilich findet sich $p = \infty$. Indessen wird kein Zustand existiren, in dem die Reibung Null ist, denn scheidet die Flüssigkeitsreibung aus, so tritt die Gasreibung an deren Stelle, die niemals Null ist. Gleichwohl muss die Formel eingeschränkt werden, da die Gasreibung mit wachsender Temperatur wächst, p hiernach abnehmen würde, was widersinnig ist. Aus Stoel's Angaben entnehme ich folgende Tabelle für Chlormethyl:

τ °C.	$\log p$	$\log \varrho$	$p^{\frac{1}{8}}\varrho$
— 26,77	9,940 96 — 10	2,604 77	385
— 24,88	9,978 19	2,596 05	388
— 22,95	0,014 22	2,587 15	391
— 21,78	0,035 06	2,581 49	392
— 19,51	0,074 75	2,569 96	393
— 14,29	0,170 01	2,544 69	399
— 11,12	0,221 39	2,530 84	402
— 8,02	0,271 06	2,519 17	407
— 4,39	0,327 18	2,505 15	411

[1]) Vergl. S. 84.

τ °C.	log p	log ϱ	$p^{\frac{1}{3}} \varrho$
0,00	0,397 63 — 10	2,487 85	417
+ 4,56	0,468 60	2,469 82	418
10,78	0,557 39	2,447 16	430
16,59	0,632 26	2,423 25	431
23,09	0,717 73	2,394 45	430
30,53	0,823 39	2,364 55	436
34,80	0,871 52	2,348 30	435
70	1,220 11	2.216 17	420
85	1,348 30	2,156 85	404
100	1,488 55	2,095 17	340
115	1,612 78	2,027 35	359

Die Zahlen der letzten Spalte sollten einander gleich sein; dass sie es nicht sind, sieht man sofort, sie steigen mit wachsender Temperatur erst an, um dann wieder abzunehmen, aber bis auf etwa 10 Proc. genügen sie der Forderung.

Für Kohlensäure berechnet Stoel nach Warburg und Babo's schon discutirten Beobachtungen:

τ °C.	log p	log ϱ	$p^{\frac{1}{3}} \varrho$
5	1,596 60	9,964 73 — 10	314,0
10	1,658 96	9,951 82	319,7
15	1,716 00	9,936 51	322,5
20	1,770 85	9,917 51	321,9
25	1.825 75	9,893 76	317,9

Die Zahlen $p^{\frac{1}{3}} \varrho$ weisen ganz denselben Gang auf wie bei Chlormethyl. Ich habe die Berechnung auch noch für Wasser ausgeführt, mit den früher schon angegebenen Zahlen für ϱ finde ich

$t =$	0	10	20	30	40	50	60° C.
$p^{\frac{1}{3}} \varrho =$	166	151	144	142	142	143	145

Auch in diesem Falle ist ein systematischer Gang unverkennbar. Indessen nehmen hier die Zahlen erst ab, um dann anscheinend anzusteigen.

Benutzt man die früher (S. 82) ebenfalls mitgetheilten Heydweiller'schen Zahlen für ϱ bei Wasser, so kann man die Vergleichung bis 160° führen; man erhält dann

$t =$	0	10	20	30	40	50	60	70	80° C.
$p^{\frac{1}{3}} \varrho =$	296	273	260	253	249	249	249	251	252 $\times 10^{-4}$

$t =$	90	100	110	120	130	140	150	160° C.
$p^{\frac{1}{3}} \varrho =$	256	259	262	265	268	274	282	290 $\times 10^{-4}$

Auch hier ist zwischen 50 und 60° ein Minimum vorhanden, dann wachsen die Zahlen an. Für Wasser scheint hiernach der Gang bis 160° C. wenigstens festzustehen. Nachher mögen die Zahlen wieder abnehmen.

Thatsächlich genügt also die Formel nicht, zumal wenn man beachtet, dass die Potenz von p nur $^1/_3$ ist, bei der Berechnung von p selbst die Abweichungen also mindestens im dreifachen Betrage erscheinen.

Die Formel erinnert ein wenig an die von mir für Gase aufgestellten Beziehungen zwischen Reibung und Druck. Als Function der Temperatur und des Druckes war (Bd. I, S. 322, Gleichung 18_3)

$$\varrho = Const.\, p^{\frac{5-3k}{6k}}\, \vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Die Dampfspannung hängt also auch noch ab von der Temperatur, liesse sich ϑ als Function von p darstellen, so gewänne man eine Beziehung zwischen ϱ und p allein. Ersteres ist leider nicht der Fall. Ferner ist für Flüssigkeiten auch der Werth von k nicht hinreichend bekannt. Nimmt man k gleich 1 an, was für Wasser bis zu 60° vielleicht zutrifft, so hätte man

$$\varrho = Const.\, p^{\frac{1}{3}}\, \vartheta^{\frac{1}{2}},$$

und demnach

$$\frac{\varrho}{p^{\frac{1}{3}}\, \vartheta^{\frac{1}{2}}} = Const.$$

Aber diese Formel kann, wenn man unter ϱ die Reibung der Flüssigkeit versteht, selbstverständlich nicht stimmen. Von Formeln, die für Gase gelten, darf man naturgemäss nicht auf Flüssigkeiten schliessen, weil bei diesen die Reibung nur zum geringsten Theil Gasreibung ist und zum grössten Theil in ganz anderer Weise erklärt werden muss. ϱ bedeutet in letzterer Formel die Dampfreibung, nicht die Flüssigkeitsreibung.

Aus Allem aber ergiebt sich; eine einigermaassen befriedigende Beziehung zwischen Flüssigkeitsreibung und Dampfspannung ist noch nicht bekannt, die aufgestellten Beziehungen genügen nicht. Es ist auch kaum abzusehen, wie eine solche Beziehung gewonnen werden soll.

Ueber den Zusammenhang der Grösse der Reibung mit der chemischen Constitution der Flüssigkeiten ist nicht viel bekannt. Bei Gasen fanden wir, dass bei gleicher Atomzahl die Reibung mit wachsendem Molekulargewicht abnahm. Bei den Flüssigkeiten ist das Molekulargewicht nicht sicher, doch finden wir in Reihen chemisch ähnlicher

Substanzen vielfach Zunahme des Reibungscoëfficienten mit wahrscheinlich wachsendem Molekulargewicht. So bei den Alkoholen und Glykolen [1]:

Substanz	Reibungscoëfficient			Chemische Formel
	bei 10°	bei 30°	bei 50°	
Methylalkohol	39	32	24	CH_4O
Aethylalkohol	84	57	40	C_2H_6O
Propylalkohol	172	102	65	C_3H_8O
Isopropylalkohol	155	93	56	C_3H_8O
Butylalkohol	212	121	77	$C_4H_{10}O$
Isobutylalkohol	294	147	86	$C_4H_{10}O$
Isoamylalkohol	366	190	112	$C_5H_{12}O$
Allylalkohol	116	72	47	C_3H_6O

Nur der Isopropylalkohol fällt etwas aus der Reihe. Aehnlich verhalten sich die Fettsäuren — wobei freilich die Ameisensäure einen sehr viel grösseren Reibungscoëfficienten hat, als ihr ihrer Stellung in der Reihe nach zukommen sollte — und mehrere andere Reihen, wie die Aether und Fettsäureester, die Aldehyde und Ketone u. s. f. Herr Grätz [2]) hat auch versucht, für die in seiner Formel vertretene Constante *A* Gesetzmässigkeiten nachzuweisen, für je eine in die Säure eintretende CH_2-Gruppe soll die Constante *A* bei allen Estern um den gleichen Betrag zunehmen. Doch schwanken die Zahlen so stark, dass diesem Gesetz wenig Bedeutung beizumessen ist.

Zahlreich sind die Untersuchungen über den Einfluss gelöster Stoffe auf die Reibung der Flüssigkeiten. Man würde geneigt sein anzunehmen, dass die Reibung wächst mit zunehmender Menge des gelösten Stoffes. Das ist auch vielfach der Fall. So für Salz in Wasser; nimmt die gelöste Salzmenge von 8 bis 23 g in 100 g Wasser zu, so steigt der Reibungscoëfficient z. B. bei 10° von 82 auf 128 (100 gleich dem Coëfficienten des Wassers bei 0° C.); ähnlich, wenn der gelöste Stoff Lithium-, Baryum-, Strontium- oder Calciumchlorid ist, und in sehr vielen anderen Fällen. In manchen Fällen scheint die Zunahme des Reibungscoëfficienten der des gelösten Stoffes parallel zu gehen, so bei Lösung von $MnCl_2$ in Wasser, in anderen Fällen nimmt der Coëfficient rascher zu als die Concentration ($NaCl$-, $CaCl_2$-Lösung), wiederum in anderen langsamer ($LiCl$-, $SnCl_2$-, $NiCl_2$- u. s. f. Lösung). Gleiches gilt für die Lösung von anderen Halogenen, von Nitraten, Sulfaten, Chromaten u. s. f. In einigen Fällen nimmt die Reibung mit wachsender Concentration ab, so für Ammoniumchlorid- oder Bromid-

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 22, S. 518 ff.
[2]) Wiedemann's Annalen, Bd. 34, S. 38.

lösung, in anderen nimmt sie erst ab, dann wieder zu, so bei Kaliumjodid. Kurz, allgemeine Gesetze sind nicht anzugeben, in der Regel wächst die Reibung mit der Concentration und zwar langsamer als diese.

Allem Anschein nach ist die Reibung eine viel complicirtere Erscheinung, als die Theorie anzunehmen gezwungen ist. Es ist vorhin hervorgehoben worden, dass die Flüssigkeitsreibung namentlich auch durch die Anziehung der Theilchen auf einander verursacht sein soll, und diesen Theil der Reibung haben wir mit ϱ_a bezeichnet. Innerhalb einer in verschiedenen Schichten mit verschiedener Geschwindigkeit sich bewegenden Flüssigkeit scheiden wir ein Theilchen von der Masse $m = \mu d\tau$ aus, das sich mit der Geschwindigkeit u bewegt und zerlegen die Flüssigkeit, die wir der Einfachheit halber als in parallelen Schichten nach überall gleicher horizontaler Richtung sich bewegend annehmen, in Schichten parallel dieser Bewegung. Eine solche Horizontalschicht A von der Dicke dx befinde sich im Abstande x von der Schicht, der das hervorgehobene Theilchen angehört. Wir legen durch dieses Theilchen eine Verticalebene senkrecht zur Bewegungsrichtung. Diese zerschneidet die Schicht A in zwei Hälften. In Folge der Bewegung der Schicht vermehrt sich in der Zeiteinheit die Zahl der Molekeln, welche m nach vorwärts ziehen, im Verhältniss von $u' - u$ zu 1, falls u' die Geschwindigkeit dieser Schicht A bedeutet. Zugleich verringert sich die Zahl der Theilchen dieser Schicht, welche m nach rückwärts ziehen im gleichen Betrag. Ziehen wir also nur eine Hälfte der Schicht in Rechnung, so wächst die Anziehung allein in Folge der Geschwindigkeitsdifferenz dieser Schicht gegen die das Theilchen m enthaltende Schicht im Verhältniss von $2(u' - u)$ zu 1, oder wenn wir nur denjenigen Theil dieser Hälfte nehmen, welcher von einer senkrechten Ebene in der Bewegungsrichtung und durch m von der Schicht abgeschnitten wird (dem vierten Theil der ganzen Schicht), im Verhältniss von $4(u' - u)$ zu 1. Von dieser Kraft haben wir die Componente nach der Bewegungsrichtung zu bilden, also sie mit $\frac{z'}{r}$ zu multipliciren, falls z' den Abstand des Theilchens m von einer zur Bewegungsrichtung senkrechten, die Schicht senkrecht schneidenden Ebene und r die Entfernung des Theilchens m von einem in dieser Ebene befindlichen Theilchen der Schicht angiebt. Hiernach wird die ganze durch die Bewegung hervorgerufene Kraft in Richtung der Bewegung selbst

$$\mathfrak{K}' = 4 m \mu \int_{x}^{x_1} (u' - u)\, dx' \int_{0}^{y_1} dy' \int_{0}^{z_1} dz' \frac{z'}{r} f(r),$$

worin noch bedeuten μ die Masse der Theilchen in der Volumeneinheit, y eine Erstreckung senkrecht zur Bewegungsrichtung und senkrecht zu x.

Die Grenzen x, x_1 sind bestimmt durch die Erstreckung der Flüssigkeit nach oben und nach unten, die Grenze y_1 durch die Erstreckung nach rechts oder links, die z_1 durch die Erstreckung nach vorn oder hinten. $f(r)$ ist die Kraft, mit der zwei Theilchen überhaupt sich anziehen. Angesichts der bekannten Annahmen über diese letztere Kraft können wir, falls δ die Wirkungsweite bedeutet, auch $x_1 = \delta - x$, $y_1 = +\infty$, $z_1 = +\infty$ setzen. Also

$$\mathfrak{K}' = 4m\mu \int_x^{\delta-x} (u' - u)\,dx' \int_0^{+\infty} dy' \int_0^{+\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

Nun haben wir noch m durch $\mu\,d\tau = \mu\,dx\,dy\,dz$ zu ersetzen und nach x von δ bis 0, nach y und z von 0 bis ∞ zu integriren und erhalten für die Kraftwirkung zweier Flüssigkeitsschichten

$$28_1)\quad \mathfrak{K} = 4\mu^2 \int_{-\delta}^{0} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \int_x^{\delta-x} (u' - u)\,dx' \int_0^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

u' ist abhängig allein von x', u allein von x. Da jedoch δ sehr klein ist, können wir für u' und für u Mittelwerthe einsetzen, und so bleibt

$$28_2)\quad \mathfrak{K} = 4\mu^2(u' - u) \int_{-\delta}^{0} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \int_x^{\delta-x} dx' \int_0^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

Hiernach wäre der Theil ϱ_a des Reibungscoëfficienten, der von den Anziehungswirkungen abhängt, da wir $u' - u = \frac{du}{dx}\delta'$ setzen können, woselbst δ' eine Grösse von der Ordnung des Wirkungsradius ist

$$29)\quad \varrho_a = 4\mu^2\delta' \int_{-\delta}^{0} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \int_x^{\delta-x} dx' \int_0^{\infty} dy' \int_0^{\infty} dz' \frac{z'}{r} f(r).$$

Statt der Grenzen ∞ können wir auch die δ einsetzen, und demnach ist der Factor von δ' eine Grösse der nämlichen Ordnung wie der erste Capillaritätscoëfficient K, und ϱ_a selbst eine Grösse von der Ordnung des zweiten Capillaritätscoëfficienten H. Auch darin stimmt der Reibungscoëfficient ϱ_a mit dem Capillaritätscoëfficienten überein, dass er mit wachsender Temperatur abnimmt, das Gesetz der Abnahme scheint jedoch in beiden Fällen verschieden zu sein, oder man muss annehmen, dass K sehr viel rascher mit wachsender Temperatur fällt wie H und ϱ_a hat mehr den Charakter der Grösse K als den der Grösse H. Mehr jedoch lässt sich nicht schliessen, da die Grösse K und ihr Verhalten ganz unbekannt ist. Es darf daher auch nicht verwundern,

dass die Folge der Reibungscoëfficienten für verschiedene Flüssigkeiten nicht mit der der gewöhnlichen Capillaritätsconstanten übereinstimmt, zumal ausserdem auch nicht der Theil ϱ_a der Reibung für sich allein zu ermitteln ist, sondern in Verbindung mit mehreren anderen Theilen.

Von Poisson[1]) rührt eine eigenartige Betrachtung der inneren Reibung der Flüssigkeiten her. Demnach sollen sich Flüssigkeiten einer raschen Folge von Stössen gegenüber wie starre elastische Substanzen verhalten. Wird ferner einer Flüssigkeit irgend eine Deformation ertheilt, so passt sie sich dieser nicht sofort an, sondern bedarf dazu einer gewissen Zeit, der „Relaxationsdauer“ (Bd. I, S. 303). Innerhalb dieser Zeit variirt der Druck ständig und verhält sich der Poisson'schen Annahme zu Folge ganz so wie der Druck in starren elastischen Substanzen. Nach Ablauf derselben ist der Druck der gewöhnliche hydrostatische und überall und nach allen Richtungen gleich, während er vorher sowohl an verschiedenen Stellen wie an derselben Stelle nach verschiedenen Richtungen verschieden war. L. Natanson hat diese Ansicht mathematisch formulirt und weiter behandelt[2]). Es seien ξ, η, ζ die elastischen Verschiebungen eines Theilchens bei x, y, z während der Ausgleichung der Drucke. In den bekannten Kirchhoff'schen Bezeichnungen setzen wir

$$x_x = \frac{\partial \xi}{\partial x} \qquad x_y = y_x = \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

$$y_y = \frac{\partial \eta}{\partial y} \qquad y_z = z_y = \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y}$$

$$z_z = \frac{\partial \zeta}{\partial z} \qquad z_x = x_z = \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z}.$$

Ferner seien die Geschwindigkeitscomponenten

$$\frac{d\xi}{dt} = u, \quad \frac{d\eta}{dt} = v, \quad \frac{d\zeta}{dt} = w$$

und die räumliche Dilatation $\varDelta$

$$\varDelta = x_x + y_y + z_z,$$

während

$$\frac{d\mu}{dt} = -\mu\sigma$$

ist.

Wir haben nun zu Folge der Theorie der Elasticität starrer Substanzen

---

[1]) Mémoire sur les équations de l'Equilibre et du Mouvement des Corps solides élastiques et des Fluides lu à l'Académie des Sciences le 12 Oct. 1829. Journal de l'Ecole Polytechnique 1831.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 38, 1901, S. 690 ff.

$$
30)\quad \left\{
\begin{aligned}
X_x &= -2n x_x - \left(k - \frac{2}{3} n\right)\Delta,\\
Y_y &= -2n y_y - \left(k - \frac{2}{3} n\right)\Delta,\\
Z_z &= -2n z_z - \left(k - \frac{2}{3} n\right)\Delta,\\
X_y &= Y_x = -n x_y = -n y_x,\\
Y_z &= Z_y = -n y_z = -n z_y,\\
Z_x &= X_z = -n z_x = -n x_z,
\end{aligned}
\right.
$$

k, n sind die Constanten der Elasticität.

Nun erfahren während der Relaxationsdauer die Druckcomponenten fortdauernd Veränderungen, bis zuletzt $X_x = Y_y = Z_z = p$; $X_y = Y_z = Z_x = 0$ wird. Diese Veränderungen rühren zu einem Theil davon her, dass eben die x_x u. s. f. variiren, zum anderen Theil, weil jede dieser Variationen nun ihrerseits in Folge der Relaxation noch Zeit braucht, sich auszubilden. Den ersten Theil der Veränderungen erhalten wir einfach durch Differentiiren der obigen Gleichungen nach der Zeit, für den zweiten Theil bleibt gegenwärtig nichts übrig, als eine Hypothese zu machen. Wie Maxwell in der Gastheorie, nimmt Natanson an, dass in diesem zweiten Theile die Aenderung einer Componente ihr selbst proportional ist, der Factor soll das Reciproke der Relaxationsdauer T sein. Hiernach hätten wir für die ganze Aenderung

$$
31)\quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{d(X_x)}{dt} &= -2n\frac{\partial u}{\partial x} - \left(k - \frac{2}{3} n\right)\sigma - \frac{X_x - p}{T},\\
\frac{d(Y_y)}{dt} &= -2n\frac{\partial v}{\partial y} - \left(k - \frac{2}{3} n\right)\sigma - \frac{Y_y - p}{T},\\
\frac{d(Z_z)}{dt} &= -2n\frac{\partial w}{\partial z} - \left(k - \frac{2}{2} n\right)\sigma - \frac{Z_z - p}{T},\\
\frac{dX_y}{dt} &= \frac{dY_x}{dt} = -n\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{X_y}{T},\\
\frac{dY_z}{dt} &= \frac{dZ_y}{dt} = -n\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) - \frac{Y_z}{T},\\
\frac{dZ_x}{dt} &= \frac{dX_z}{dt} = -n\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) - \frac{Z_x}{T}.
\end{aligned}
\right.
$$

Wir nehmen nun an, dass trotz aller Aenderungen gleichwohl in jedem Moment p mit der Dichte und der Temperatur durch eine Gleichung verbunden ist, dass also stets eine Zustandsgleichung besteht, alsdann ist

$$
\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial \mu}\frac{d\mu}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dt}.
$$

ϑ betrachtet Natanson als durch die Veränderungen nicht beeinflusst, wohl aber μ. Wie wenig wahrscheinlich eine solche Annahme gerade bei Flüssigkeiten ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden und hat auch Natanson nicht verkannt. Man hat dann aber

32) $$\frac{dp}{dt} = \frac{d\mu}{dt}\frac{\partial p}{\partial \mu} = -\mu\sigma\frac{\partial p}{\partial \mu} = -h\sigma,$$

falls

33) $$h = \mu\frac{\partial p}{\partial \mu}$$

gesetzt wird. Demnach wäre $\frac{dp}{dt} = 0$ für $\sigma = 0$, und das würde eben bedeuten, dass der hydrostatische Druck nur in Folge von Dichteänderungen variiren soll. Diesen Werth von $\frac{dp}{dt}$ führen wir in die obigen Gleichungen ein und erhalten so beispielsweise

34) $$\frac{d(X_x - p)}{dt} = -2n\frac{\partial u}{\partial x} - \left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma - \frac{X_x - p}{T}.$$

Da es sich nun immerhin um sehr kleine Aenderungen handelt, können wir in der Entwickelung von

$$\frac{d(X_x - p)}{dt} = \frac{\partial(X_x - p)}{\partial t} + u\frac{\partial(X_x - p)}{\partial x} + v\frac{\partial(X_x - p)}{\partial y} + w\frac{\partial(X_x - p)}{\partial z}$$

die letzten drei Glieder als Producte je zweier kleiner Grössen fortlassen, also die totalen Differentiale mit partiellen vertauschen. So bekommen wir

35) $$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial(X_x - p)}{\partial t} + \frac{X_x - p}{T} = -2n\frac{\partial u}{\partial x} - \left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma,\\
&\frac{\partial(Y_y - p)}{\partial t} + \frac{Y_y - p}{T} = -2n\frac{\partial v}{\partial y} - \left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma\\
&\frac{\partial(Z_z - p)}{\partial t} + \frac{Z_z - p}{T} = -2n\frac{\partial w}{\partial z} - \left(k - h - \frac{2}{3}n\right)\sigma,\\
&\frac{\partial X_y}{\partial t} + \frac{X_y}{T} = -n\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right),\\
&\frac{\partial Y_z}{\partial t} + \frac{Y_z}{T} = -n\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right),\\
&\frac{\partial Z_x}{\partial t} + \frac{Z_x}{T} = -n\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right).
\end{aligned}\right.$$

Indem man jetzt mit C_{xx}, C_{yy}, C_{zz}, C_{xy}, C_{yz}, C_{zx} sechs Functionen von x, y, z bezeichnet, die also von t nicht abhängen, erhält man durch Integration

$$
36)\left\{\begin{aligned}
X_x &= p + C_{xx} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} \left[2nT \frac{\partial u}{\partial x} + T\left(k - h - \frac{2}{3} n\right) \sigma \right] \frac{dt}{T}, \\
Y_y &= p + C_{yy} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} \left[2nT \frac{\partial v}{\partial y} + T\left(k - h - \frac{2}{3} n\right) \sigma \right] \frac{dt}{T}, \\
Z_z &= p + C_{zz} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} \left[2nT \frac{\partial w}{\partial z} + T\left(k - h - \frac{2}{3} n\right) \sigma \right] \frac{dt}{T}, \\
X_y &= C_{xy} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} nT \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{dt}{T}, \\
Y_z &= C_{yz} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} nT \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \frac{dt}{T}, \\
Z_x &= C_{zx} e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T}} \int e^{\frac{t}{T}} nT \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \frac{dt}{T}
\end{aligned}\right.
$$

als Gleichungen für die Druckcomponenten in einer sich bewegenden Flüssigkeit. Hält man diese Gleichungen mit den in der gewöhnlichen Theorie gegebenen zusammen (Bd. I, S. 252, Gleichungen 4), so unterscheiden sie sich von ihnen erstens durch das Glied $C_{xx} e^{-\frac{t}{T}}$ u. s. f., welches in jenen Gleichungen fehlt und nur fortfällt, wenn $T = 0$ ist, die Anpassung an die Deformation momentan geschieht. Ferner treten auch nicht mehr die relativen Geschwindigkeiten auf, sondern Integrale derselben und der Function $e^{\frac{t}{T}}$. Endlich sind die Reibungscoëfficienten

$$
37)\qquad \varrho = nT, \quad \varrho' = -\frac{1}{2}\left(k - h - \frac{2}{3} n\right) T
$$

proportional der Relaxationsdauer, wie in der Maxwell'schen Theorie der Reibung der Gase (Bd. I, S. 303, XVI und 313). Letzteres betrachtet Natanson anscheinend als eine werthvolle Bestätigung seiner Theorie; dass es nicht zutrifft, sieht der Leser sofort, da der Factor T nur gewonnen ist, indem man dt durch T dividirt hat. Ist, wie für Gase oft angenommen wird, $\varrho' = \frac{2}{3}\varrho$, so wäre $k = h$, also eine der Elasticitätsconstanten, bestimmt durch

$$k = \mu \frac{\partial p}{\partial \mu},$$

eine sehr merkwürdige Beziehung. Aber hierüber habe ich im ersten Bande an verschiedenen Stellen eingehend gehandelt und darf darauf verweisen.

Weiter hat Natanson seine Theorie noch nicht gefördert, er meint sie auf die wirkliche Bewegung der Flüssigkeiten anwenden zu können. Ich habe sie jetzt schon wegen des hohen Interesses, das sie beanspruchen darf, mittheilen zu sollen geglaubt. Der Standpunkt, den ich im Abschnitt 40 des ersten Bandes dieses Buches vertreten habe und wonach explicite Gleichungen für die Druckkräfte als solche überhaupt nicht existiren, sondern nur simultane Differentialgleichungen für Druckkräfte und Bewegung, wird durch diese Theorie nicht berührt.

Ausserdem muss hervorgehoben werden, dass die mit den C_{xx} u. s. f. multiplicirten Theile in den Gleichungen für die Druckkräfte mir unzulässig scheinen. Da sie von der Bewegung nicht abhängen, würden sie stets vorhanden sein auch im Gleichgewichtszustand, und das würde bedeuten, dass der Druck in einer Flüssigkeit überhaupt nicht constant ist, weder nach der Zeit, noch nach dem Ort, was mindestens das erstere, wohl unzulässig ist.

Wir kommen nun zu dem zweiten der in unseren allgemeinen Gleichungen enthaltenen Coëfficienten, dem der Wärmeleitung. Nach Gleichung 5) auf Seite 73 ist der entscheidende Coëfficient

38) $$a = \frac{\bar{k}}{\mu c_v},$$

welcher auch die Wärmeleitungsfähigkeit heisst, während wir k den Leitungscoëfficienten nennen. Es hat wohl zuerst Fr. Weber[1]) die Behauptung aufgestellt, dass diese Grösse von Flüssigkeit zu Flüssigkeit sich nur wenig ändert. Seine eigenen Versuche und die anderer Forscher scheinen diese Behauptung zu bestätigen. So haben wir nach Grätz[2]) folgende Zusammenstellung:

Substanz	μ	c	$\bar{k}$	a
$KClO_3$-Lösung	1,026	0,98	0,0695	0,0692
NaCl-Lösung	1,153	0,82	0,0671	0,0714
Glycerin	1,210	0,605	0,0382	0,0523
Alkohol	0,820	0,602	0,0327	0,0661
Aether	0,729	0,53	0,0227	0,0575
Petroleum	0,790	0,5	0,0213	0,0534
Terpentinöl	0,869	0,43	0,0195	0,0506
Schwefelkohlenstoff	1,273	0,237	0,0160	0,0529

[1]) Wiedemann's Ann., Bd. 10. — [2]) Wiedemann's Ann., Bd. 25.

Die Zahlen für a sind in der That viel weniger veränderlich diejenigen für $\overline{k}$. Sie nehmen aber im Allgemeinen zugleich mit $\overline{k}$ Diese Abnahme bestätigt sich auch, wenn man die Flüssigkeiten Was Kupfer- und Zinkvitriollösungen, Olivenöl, Chloroform, Citronenöl u andere hinzunimmt. Doch scheint es auch Ausnahmen von der Re zu geben. So ist für Benzin das $\overline{k}$ nur ein Viertel von dem für Was dagegen das a genau so gross wie für Wasser.

E. von Aubel[1]) macht auf folgende Bedeutung der Grösse a a merksam. Lässt man Wärme zwei gleich dicke, allseitig unendlich a gedehnte Wände verschiedener Substanz quer durchziehen, so ste die Zeiten, innerhalb deren die Wärmebewegung in einen stationä Zustand gelangt, im umgekehrten Verhältniss der Wärmeleitungsfäh keiten, also haben wir

$$39) \qquad t:t' = a':a,$$

woselbst t, t' diese Zeiten und a, a' diese Leitungsfähigkeiten deuten.

Später hat Fr. Weber nicht bloss die Grösse a, sondern a diese multiplicirt mit der dritten Wurzel aus dem Molekularvolum als für Flüssigkeiten ähnlicher chemischer Constitution gleich und a für Flüssigkeiten unähnliche solcher Constitution als nicht wesentl verschieden angesehen. Das Molekularvolumen ist dabei so berechn als ob die Flüssigkeit dasselbe Molekulargewicht hätte wie ihr Dam Demnach handelt es sich um die Grösse

$$40) \qquad b = a\sqrt[3]{\frac{m}{\mu}}.$$

Bei Substanzen, welche im Flüssigkeitszustande ein ande Molekulargewicht haben als im Dampfzustande, fehlt dieser Grösse $\sqrt[3]{}$ ihre physikalische Bedeutung, sonst kann sie als mittlerer Abstand Molekeln definirt werden.

Nach Gleichung 31) haben wir auch

$$41) \qquad t:t' = \sqrt[3]{\frac{m}{\mu}}:\sqrt[3]{\frac{m'}{\mu'}}.$$

Die Zeiten zur Herstellung des stationären Zustandes in d oben bezeichneten Fall wachsen hiernach wie die mittleren Abstän der Molekeln, was ganz verständlich scheint, wenn die Wärmebewegu von Molekel zu Molekel vor sich geht.

Für so verschiedene Substanzen wie Wasser, Anilin, Glycer Aether ergeben sich für b Werthe, die nur zwischen 0,00354 u

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 28, S. 236.

0,00370 schwanken. Bemerkenswerth ist dabei, dass eben auch Wasser sich in die Reihe fügt, wiewohl für dieses das Molekulargewicht innerhalb der in Frage kommenden Temperaturen (0 bis 20°) wohl mehr als dreimal so gross sein dürfte als im Dampfzustande und hiernach b zu 0,005 zu schätzen sein würde, statt in Uebereinstimmung mit dem Werth für andere Substanzen zu 0,00354. Für andere Stoffe haben sich folgende Mittelwerthe ergeben (in 0,00001)

Alkohole	Fette Säuren	Ester	Chloride	Bromide	Jodide
347	348	363	357	340	313

Kohlenwasserstoffe	Sulfide
388	442

unter den Sulfiden so verschiedene Körper wie Schwefelsäure (0,00451) und Senföl (0,00440). Eine vollständige Uebereinstimmung findet also zwar nicht statt, aber da das Zahlenmaterial sehr unsicher ist, mag es möglich sein, dass manche Abweichung verschwinden würde, wenn für die einzelnen Daten richtigere Angaben benutzt werden könnten.

Wenn eine Grösse für verschiedene Substanzen gleichen Werth hat, sind wir geneigt, sie vom Zustande der Substanzen für unabhängig zu halten und demgemäss ihr denselben unveränderlichen Werth auch für alle Zustände einer und derselben Substanz zuzuschreiben. Also sollte eigentlich die Grösse b oder a vom Aggregatzustande unabhängig sein. Eine sichere Prüfung ist nicht möglich, weil die zusammenhängenden Grössen für keine Substanz in allen Aggregatzuständen bekannt ist. Doch sprechen manche Angaben gegen diese Annahme. So ist nach H. F. Weber's Versuchen für Thymol im flüssigen Zustande $\bar{k} = 0{,}00313$ und im festen $\bar{k} = 0{,}00359$, und ferner soll sein [1])

für festes Thymol . . $\begin{cases} c = 0{,}331\,(1 + 0{,}00\text{[illegible]}02\,t) \\ \dfrac{1}{\mu} = \dfrac{0{,}9631}{1 - (0{,}002456 + 2\,t)t}, \end{cases}$

für flüssiges Thymol . $\begin{cases} c = 0{,}447\,(1 + 0{,}00283\,t) \\ \mu = \dfrac{1{,}00113}{1 - (0{,}0007600 + 2\,t)t} \end{cases}$

und man erhält

Thymol, fest . . . . $a = 0{,}00107$
" flüssig . . . . $a = 0{,}000691$

also in den beiden Zuständen sehr erheblich verschiedene Werthe. von Aubel theilt noch für Aethylalkohol die Angaben mit [2])

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 309.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 28, S. 339.

t °C.	$\bar{k}$	c	μ	a	b
25	0,00 043	0,6077	0,7852	0,000 901	0,00 359
45	0,00 038	0,6199	0,7681	0,000 747	0,00 292

Auch hiernach wären die Grössen a und b veränderlich und würden mit wachsender Temperatur abnehmen, was auch für Wasser der Fall sein soll.

Wir sahen früher, dass a ebenfalls für alle untersuchten Substanzen fast denselben Betrag besass, also würden wir auch der Grösse $\sqrt[3]{\frac{m}{\mu}}$ für diese Substanzen den gleichen Werth zuschreiben. Der mittlere Abstand der Molekeln wäre hiernach für alle diese Flüssigkeiten von derselben Grösse. Fr. Weber zieht hieraus den weiteren Schluss, dass bei allen diesen Substanzen das Molekulargewicht im Flüssigkeitszustande im gleichen Verhältniss zu dem im dampfförmigen Zustande steht. Das dürfte aber kaum mit den auf Seite 54 behandelten Ergebnissen zu vereinigen sein. Auch ist das Molekulargewicht einer Flüssigkeit abhängig von der Temperatur, da es ja in das Molekulargewicht des Dampfes übergeht. Indessen haben wir für die Grössen a und b Beobachtungen überhaupt nur in einem sehr beschränkten Temperaturabschnitt. Dazu kommt noch, dass in der Grösse a der Nenner c die specifische Wärme bei constantem Volumen der Flüssigkeit ist. Diese nun kennen wir nur für wenige Flüssigkeiten, und wenn man sie auch für manche Flüssigkeiten, wenigstens bei gewissen Temperaturen, der specifischen Wärme bei constantem Druck gleich setzen darf, so gilt dieses doch gewiss nicht für alle Flüssigkeiten und bei allen Temperaturen.

Der Leitungscoëfficient $\bar{k}$ ist von der Temperatur abhängig. Nach vielen Beobachtungen soll er mit wachsender Temperatur zunehmen. Das soll nach Grätz bei Glycerin, Terpentinöl und Petroleum der Fall sein. Doch giebt Lees[1]) umgekehrt an, dass eine Abnahme stattfinden soll. Setzt man

$$\bar{k} = \bar{k}_0 (1 + \lambda t),$$

so ist

Flüssigkeit	λ nach Grätz	λ nach Lees
Wasser	—	— 0,0055
Glycerin	+ 0,012	— 0,0044
Methylalkohol	—	— 0,0031
Aethylalkohol	—	— 0,0058
Terpentinöl	+ 0,0067	—
Petroleum	+ 0,011	—

Aus der Zusammenstellung erhellt, dass irgend ein sicherer Schluss nicht gezogen werden kann; die Zahl der Beobachtungen ist zu dürftig, auch ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Beobachtungen ausgeführt sind, wie bemerkt, zu eng. Erwarten sollte man, wenn die Wärmeleitung auch bei den Flüssigkeiten durch Uebertragung lebendiger Kraft der Molekularbewegung geschehen soll, dass der Leitungscoëfficient bei ihnen wie bei den Gasen mit wachsender Temperatur zunimmt, und er sollte so lange zunehmen, bis die Flüssigkeit im kritischen Zustande in das zugehörige Gas übergeht, und dort sollte er den Betrag für dieses Gas annehmen. Das wäre nach Lees' Angaben ausgeschlossen. Ebenso nach Barget für Quecksilber. Nach H. F. Weber freilich soll für Quecksilber λ positiv sein. Jedenfalls aber ist die Leitfähigkeit des Quecksilberdampfes (freilich in weiter Entfernung von der kritischen Temperatur, bei etwa 200°) erheblich kleiner als die des flüssigen Quecksilbers (bei 0°). Hiernach bleibt kaum etwas Anderes übrig als anzunehmen, dass bei Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur doch viel verwickelter ist, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, indem diese Leitung nicht bloss von den Bewegungen der Molekeln, sondern auch von deren Zustand abhängt, also sich beispielsweise auch ändert, wenn die Molekeln sich dissociiren oder associiren.

Wiederum besteht jedoch anscheinend Uebereinstimmung mit dem Verhalten bei Gasen darin, dass der Leitungscoëfficient wenigstens in Gruppen chemisch homologer Flüssigkeiten mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt (Bd. I, S. 358). de Heen findet, dass das Quadrat des Leitungscoëfficienten ungefähr so fällt, wie der reciproke Werth des Molekulargewichts in der betreffenden Reihe [1]). Im Allgemeinen jedoch scheint die Abnahme nicht so rasch vor sich zu gehen, wie die des Reciproken des Molekulargewichts. So ist bei:

	Methylalkohol	Aethylalkohol	Amylalkohol
$\frac{1}{k^2}$ =	1,000	1,281	2,173
m =	1,000	1,437	2,750

	Methylacetat	Aethylacetat	Methylvalerat	Amylacetat
$\frac{1}{k^2}$ =	1,000	1,216	1,565	1,687
m =	1,000	1,180	1,556	1,744

	Aethylvalerat	Amylvalerat
$\frac{1}{k^2}$ =	1,618	1,816
m =	1,744	2,280

[1]) l. c., S. 241 f.

welche die von de Heen gefundene Beziehung ganz gut bestätigen und abermals dafür sprechen, dass der Vorgang der Leitung bei Flüssigkeiten dem bei Gasen ähnlich ist.

Zieht man die frühere Relation $a = const$ in Betracht, so würde aus Obigem folgen, dass die auf Volumeneinheit bezogene specifische Wärme bei constantem Volumen in chemisch homologen Reihen ungefähr so variirt, wie das Reciproke der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht, was später zu besprechen ist.

Der bei den Gasen stattfindende Zusammenhang zwischen Reibung und Wärmeleitung (Bd. I, S. 252 ff.) darf bei den Flüssigkeiten in hinreichendem Abstand von der kritischen Temperatur nicht erwartet werden, weil, wie hervorgehoben, der Reibungsvorgang bei den Flüssigkeiten nur zu einem Theil mit demjenigen bei den Gasen übereinstimmt. In der That sprechen viele Beobachtungen für die fast vollständige Unabhängigkeit der Wärmeleitung von der Reibung. Hierauf hat schon Grätz aufmerksam gemacht[1]). Bestände die für Gase gültige Gleichung $\overline{k} = 1{,}6027\, c_v\, \varrho$, so müsste bei Flüssigkeiten, für welche die Grösse $\frac{\overline{k}}{\mu\, c_v}$ fast constant ist, auch die Grösse $\frac{\varrho}{\mu}$ fast constant, das heisst, die Reibung müsste proportional der Dichte sein. Das ist aber keineswegs der Fall. Wachsmut[2]) hat einen noch schlagenderen Beweis für die Unabhängigkeit der Wärmeleitung von der Reibung gegeben. Er setzte Wasser und andere Flüssigkeiten gegen 1 Procent und mehr Gelatine zu, wodurch sie erstarrten, und fand gleichwohl die Wärmeleitung nur sehr wenig verändert, während durch das Erstarren die innere Reibung ausserordentlich anwachsen musste.

Zuletzt habe ich noch einige Bemerkungen über die Berechnung der Wärmeleitung aus den betreffenden Beobachtungen zu machen. Man hat für diese Beobachtungen zwei Methoden, in der einen Methode betrachtet man die Wärmeverbreitung, indem man jede Bewegung innerhalb der Flüssigkeit (Strömungen) möglichst ausschliesst, in der anderen verbindet man umgekehrt die Wärmeverbreitung mit einer bekannten Bewegung der Flüssigkeit. Ueber die Berechnung aus Beobachtungen nach der ersteren Methode ist nicht viel zu sagen; vermag man alle Bewegungen wirklich auszuschliessen, und das scheint insbesondere in der Versuchsordnung nach Fr. Weber der Fall zu sein, worüber auf die Lehrbücher der beschreibenden Physik hingewiesen wird, so genügt die Anwendung der Fourier'schen Gleichungen. Bei der Berechnung nach der zweiten Methode genügen aber diese Gleichungen nicht, vielmehr muss man streng genommen von den Gleichungen auf Seite 72 und besser noch von denen auf Seite 252 ff. des

[1]) Wiedemann's Ann., Bd. 25, S. 353.
[2]) Wiedemann's Ann., Bd. 48, S. 173 ff.

ersten Bandes Gebrauch machen, denn Wärmeverbreitung und Bewegung beeinflussen sich. Das ist, soviel ich weiss, bisher noch nicht geschehen. Betrachten wir nach Grätz die Verbreitung der Wärme in einer durch eine horizontale Röhre strömenden Flüssigkeit, wenn diese an der Eintrittsstelle die Temperatur ϑ_1 hat und während der Bewegung dadurch sich abkühlt, dass die Röhre auf ihrer ganzen Erstreckung auf der Temperatur ϑ_0 gehalten wird, so ist es nicht mehr zulässig, die Bewegung als allein vom Abstand des Theilchens von der Axe abhängig anzusehen, sie muss nothwendig auch der Röhre entlang variiren. Dieses letztere aber wird nicht in Betracht gezogen, und nicht einmal das erstere kommt voll zum Ausdruck. Nun sind allerdings die Schwierigkeiten, welche der Behandlung der vollständigen Gleichungen — zumal auch der Reibungscoëfficient so ausserordentlich stark von der Temperatur abhängt, dass diese Abhängigkeit durchaus nicht unberücksichtigt bleiben darf — entgegenstehen, mit unseren jetzigen Mitteln nicht zu überwinden. Daraus kann aber lediglich der Schluss gezogen werden, dass die zweite Methode zur Ermittelung der Leitungscoëfficienten einstweilen noch nicht verwendbar ist, und dass die vereinfachte Berechnung nach ihren Ergebnissen sich nicht beurtheilen lässt. Die Gleichung 5) auf Seite 73 thut unmittelbar dar, dass man nach Fortlassung der mit ϱ multiplicirten Glieder für $\overline{k}$ zu grosse Zahlen erhält, denn es wird angesetzt

$$\frac{\overline{k}}{\mu c_v} = \frac{\dfrac{d\vartheta}{dt}}{\dfrac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}},$$

während sein sollte

$$\frac{\overline{k}}{\mu c_v} = \frac{\dfrac{d\vartheta}{dt}}{\dfrac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2} + 2\varrho\left[\left(\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial v}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]}$$

Die im Nenner fortgelassenen Glieder sind sämmtlich positiv, der Nenner ist also zu klein und damit $\overline{k}$ zu gross berechnet. In der That findet auch Grätz, der die zweite Methode ausgebildet und angewendet hat, für $\overline{k}$ immer grössere Zahlen als Fr. Weber, der besonders unter Ausschluss aller Bewegungen experimentirte.

60. Diffusion und Osmose der Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten diffundiren in einander in derselben Weise, wie die Gase, ebenso die Gase in Flüssigkeiten. Bereits Fick hat die

Annahme gemacht, dass die Diffusion auch der Flüssigkeiten und der Gase in Flüssigkeiten ein der Wärmebewegung analoger Vorgang ist. Nennen wir also die Masse einer in einer Flüssigkeit diffundirenden Substanz in der Volumeneinheit die Concentration, γ, so gilt für Diffusion nach einer Richtung x die Gleichung

$$1) \qquad \frac{d\gamma}{dt} = D\frac{d^2\gamma}{dx^2},$$

und D ist der Diffusionscoëfficient, ganz so wie bei Gasen (Bd. I, S. 342), die Concentration entspricht der Temperatur. Es liegt eine sehr grosse Zahl von Beobachtungen zur Prüfung dieser Theorie vor. Indessen sind diese Beobachtungen sehr schwierig und auch nicht entscheidend, namentlich weil mit der Diffusion in Flüssigkeiten auch Dissociationen und Strömungen verbunden sind.

Für die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten haben wir eine eingehende Prüfung von Wroblewski[1]). Er liess das Gas durch einen ebenen Querschnitt der Flüssigkeit in diese eintreten und verglich die Zeiten, welche abgemessene gleiche Volumina brauchten, um nach einander durch diesen Querschnitt in die Flüssigkeit zu diffundiren. Die Oberfläche der Flüssigkeit war von diesem Querschnitt so weit entfernt, dass, solange die Beobachtung dauerte, das Gas noch nicht bis zu ihr diffundirt sein sollte. Das Problem stimmt mit dem der Wärmeverbreitung durch einen stets gleich temperirten Querschnitt in einem unendlich ausgedehnten Körper, der ursprünglich die Temperatur 0° hatte und dessen Mantelfläche für Wärme undurchdringlich ist, oder der unendlich dick ist. Sind a_k, u_k irgend welche Grössen, so ist zunächst $\gamma_k = A + a_k e^{-u_k x} e^{u_k^2 Dt}$ eine particuläre Lösung der obigen Gleichung. Man hat aber

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(q+b)^2} dq = \sqrt{\pi},$$

also:

$$e^{b^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(q^2 + 2qb)} dq,$$

somit, wenn $b^2 = u_k^2 Dt$ gesetzt wird:

$$a_k e^{-u_k x} e^{u_k^2 Dt} = \frac{a_k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} e^{-u_k(x + 2q\sqrt{Dt})} dq.$$

Da die Differentialgleichung linear und homogen ist, genügt ihr auch die Summe solcher Lösungen und weil die a_k und u_k ganz will-

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 2, S. 481 ff.

kürlich sind, stellt die Summe eine willkürliche Function φ von $x + 2q\sqrt{Dt}$ dar, somit ist

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} \varphi(x + 2q\sqrt{Dt})\, dq + A$$

die allgemeine Lösung. Wird nun zur Zeit $t = 0$ die Concentrationsvertheilung in dem Körper bestimmt durch eine Function $f(x)$, so muss, weil $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} dq = 1$ ist, $\varphi(x) + A = f(x)$ sein. Also haben wir überhaupt

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} \left[f(x + 2q\sqrt{Dt}) - A\right] dq$$

oder

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_{-\infty}^{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-q^2} f(x + 2q\sqrt{Dt})\, dq + \int_{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{+\infty} e^{-q^2} f(x + 2q\sqrt{Dt})\, dq \right\} - A.$$

Im ersten Integral ist das Argument von f stets negativ, im zweiten stets positiv. Die Diffusion beginne erst zur Zeit $t = 0$, um diese Zeit sei die Flüssigkeit noch frei von der diffundirenden Substanz. Wir haben dann für $t = 0$, $f(x) = A$, solange $x > 0$ ist, und $f(x) - A = \gamma_1$ für $x = 0$, falls der Querschnitt, durch den das Gas eintritt, bei $x = 0$ liegt und die Dichte des Gases daselbst γ_1 ist. Hiernach müssen wir stets haben $f(x + 2q\sqrt{Dt}) = -\gamma_1$ für $x + 2q\sqrt{Dt} = 0$, $f(x + 2q\sqrt{Dt}) = 0$ für $x + 2q\sqrt{Dt} = 0$, $f(x + 2q\sqrt{Dt}) = +\gamma_1$ für $x + 2q\sqrt{Dt} < 0$, indem $A = -\gamma_1$ gesetzt wird. Wir bekommen hiernach, da im ersten Integral $x + 2q\sqrt{Dt} < 0$, im zweiten $x + 2q\sqrt{Dt} > 0$ ist,

$$\gamma = \frac{\gamma_1}{\sqrt{\pi}} \left(\int_{-\infty}^{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-q^2} dq - \int_{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{+\infty} e^{-q^2} dq \right) + \gamma_1.$$

Differenzirt man diese Grösse nach x, so erhält man die in der Zeit dt zur Zeit t durch den Querschnitt bei x durchgegangene Gasmenge, welche sich hiernach zu

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} dt = \frac{2\gamma_1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \cdot \frac{dt}{2\sqrt{Dt}}$$

ergiebt, und für $x = 0$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)_{x=0} dt = \frac{\gamma_1\, dt}{\sqrt{\pi}\sqrt{Dt}},$$

somit für die Zeit von $t = 0$ bis $t = t$

$$2) \qquad \Gamma = \frac{2\gamma_1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{D}} \sqrt{t}.$$

Die ganze in die Flüssigkeit eintretende Gasmenge soll also proportional der Quadratwurzel aus der Zeit anwachsen. Diese Folgerung aus der Theorie hat Wroblewski geprüft. Er fand sie vollauf bestätigt, wenn Kohlensäure in Olivenöl, Rapsöl, Gelatine (gelöst oder starr), Glycerin diffundirte. Dagegen trat ein Widerspruch gegen die Theorie bei der Diffusion in reinem Wasser auf, indem hier die Zunahme der diffundirenden Gasmenge fast proportional der Zeit selbst, statt ihrer Quadratwurzel geschah. So brauchten in einem Versuch

die	1.	2.	3.	4.	5. Volumeneinheit
zur Diffusion	$1^m\,19^s$	$1^m\,40^s$	$1^m\,49^s$	$1^m\,46^s$	$1^m\,51^s$
die	6.	7.	8.	9.	10. Volumeneinheit
zur Diffusion	$1^m\,53^s$	$1^m\,50^s$	$1^m\,50^s$	$1^m\,54^s$	$1^m\,48^s$.

Als er jedoch das Wasser mehr und mehr mit Kochsalz versetzte, näherte sich die Diffusionsdauer auch mehr und mehr den theoretischen Werthen. Vollständig stimmten sie mit diesen Werthen erst überein, als das Wasser mindestens 10 Proc. wasserfreies Kochsalz aufgelöst enthielt. Es waren dann

für	1	2	3	4	5	Volumeinheiten
von Diffusionsdauer	3,5	12,75	27,25	47,5	74,5	Minuten.

Die Zahlen der zweiten Reihe stehen zu einander nahezu im Verhältniss von $1^2 : 1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : 5^2$, wie es der Theorie nach sein soll. Wroblewski vermuthet, dass, weil nach seinen sonstigen Versuchen mit Kohlensäure beladenes Wasser dichter ist als reines Wasser, in reinem Wasser die diffundirte Kohlensäure mit dem Wasser immer sofort zu Boden sank, so dass an der Uebergangsstelle immer reines Wasser war, der Uebergang also so geschah, als ob Diffusion überhaupt noch nicht stattgefunden hätte. Wird Kochsalz hinzugefügt, so steigt die Dichte, und die Zahl der mit Kohlensäure beladenen und zu Boden sinkenden Theilchen nimmt ab, bis zuletzt fast gar keine Theilchen mehr niederfallen, und die Erscheinung rein als Diffusionserscheinung auftritt. Es wird jedoch bald eine andere Auflösung gegeben werden. Aehnlich war das Verhältniss, wenn zum Wasser Glycerin zugesetzt wurde. Kann also die Wirkung der Schwerkraft ausgeschlossen werden, so soll hiernach die Diffusion in der That wie die Wärmeverbreitung vor sich gehen.

Auch J. Stefan hat die Fick'sche Theorie in dieser Weise geprüft. Er wendet aber die Gleichung nicht auf den Fall einer unendlichen Flüssigkeitssäule an, sondern einer von der endlichen Länge l. Grenzt das diffundirende Gas an den Querschnitt der Flüssigkeit bei $x = 0$, und stösst diese Flüssigkeit mit dem anderen Ende $x = l$ an Luft, so setzt Stefan voraus, dass, weil Gase in Gase viel rascher diffundiren als in Flüssigkeiten, das Gas, wenn es bis $x = l$ gelangt ist, dort so rasch in die Luft diffundirt, dass seine Dichte bei $x = l$ gleich Null angesetzt werden kann. Alsdann hat man

$$2a) \quad \Gamma = \gamma_1 \frac{Dt}{l} + \gamma_1 \frac{2l}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - e^{-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}} - \frac{1}{4} e^{-\frac{4\pi^2 Dt}{l^2}} - \cdots \right),$$

woraus für $t = \infty$ folgen würde

$$\Gamma = \gamma_1 \frac{Dt}{l} + \gamma_1 \frac{l}{3},$$

also

$$l \left(\frac{d\Gamma}{dt} \right)_{t=\infty} = Const.$$

Nach hinreichend langer Zeit muss hiernach in der Zeiteinheit immer gleich viel vom Gase in die Flüssigkeit treten. Dies hat Stefan für die Diffusion von Kohlensäure in Wasser und Alkohol in der That bestätigt gefunden. Vielleicht ist auch darin der Grund von Wroblewski's oben erwähnten eigenartigen Beobachtungen über die Diffusion von Kohlensäure in Wasser zu suchen. Er hat wahrscheinlich die Beobachtungen mit Bezug auf diese Flüssigkeit zu spät begonnen, als die Kohlensäure schon an die Austrittsstelle aus der Flüssigkeit gelangt war, wo dann nicht mehr die Formel 2), sondern die unter 2a) anzuwenden ist. Dieses scheint mir eine viel wahrscheinlichere Erklärung für die von ihm vermeintlich festgestellte Abweichung von der Theorie, als die von ihm selbst gegebene.

Beilstein ist zu einem für die Theorie ungünstigeren Ergebniss gelangt, welches jedoch späterhin hinreichende Aufklärung erfahren hat. Versuche an Gasen geben nach Stefan's Berechnung ein der Theorie günstiges Resultat.

Eine ganz entsprechende Untersuchung, freilich nicht in einer Flüssigkeit, sondern in einer Gallerte, Agargallerte, in welche eine etwa dreiviertelprocentige Schwefelsäure diffundirte, rührt von Voigtländer her[1]). Hier ist ein Herabsinken etwa schwererer Theilchen ausgeschlossen und sollte sich das Gesetz für die Diffusion genau bestätigt finden. Das ist auch der Fall. Nach der Gleichung 2) soll $\frac{\Gamma}{\sqrt{t}}$ constant sein. In irgend welchen Einheiten findet Voigtländer,

[1]) Ostwald's Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 3, S. 316.

dass diese Grösse bis zu Zeiten, die bis zum fast Sechshundertfachen eines Ausgangsabschnittes steigen, nur zwischen 1,03 und 1,11 schwankt, wobei weder eine Zunahme noch eine Abnahme, überhaupt kein Gang, festzustellen ist.

Die schärfste Prüfung scheint die durch H. F. Weber zu sein. Ein Glascylinder war oben und unten durch eine amalgamirte Zinkplatte geschlossen. Es wurde darin eine Zinkvitriollösung von 0,25 bis 0,35 g Zinkvitriol in 1 ccm gethan und darüber eine schwächere solche Lösung von 0,15 bis 0,20 g in 1 ccm. Die Lösungen füllten den ganzen Cylinder bis zu den Platten, dann wurde die Potentialdifferenz dieser Platten bestimmt, welche mit wachsender Diffusion der Flüssigkeiten in einander abnehmen muss. Die Theorie dieser Versuchsanordnung ist ziemlich complicirt, weil neben der Diffusion auch Elektrolyse hergeht (S. 125). Nach hinreichend langer Zeit soll dieser Theorie zu Folge die elektromotorische Kraft E nach dem Gesetze

3) $$E = Ce^{-\alpha^2 t},$$

wo α eine Constante ist, abnehmen, was schon von selbst ziemlich einleuchtet. C ist eine Constante und Weber findet, dass diese Grösse betrug:

am	4./5.	5./6.	6./7.	7./8.	8./9.	9./10.	10./11. Tage
$C =$	0,2032	0,2066	0,2045	0,2027	0,2027	0,2049	0,2049.

Die Zahlen der zweiten Reihe sind sich fast gleich und ein Gang ist nicht zu erkennen. Ferner soll nach 3) t proportional sein dem Logarithmus von E, also müssen für gleiche Zeitdifferenzen die Differenzen der Logarithmen der E ebenfalls gleich sein. Auch dieses bewahrheitete sich hinreichend; so betrug die Differenz der Logarithmen in 40 Messungen für Zeitdifferenzen von je $^1/_2$ Stunde

7923, 7902, 7907, 7913, 7890, 7870, 7847, 7851, 7862, 7867×10^{-5}.

Die geringe Abnahme der Zahlen schreibt Weber dem Einfluss der Temperatur zu. Indessen ist doch nicht ausser Acht zu lassen, dass die Theorie erst angewendet wird, nachdem der Hauptheil der Diffusion sich schon vollzogen hat, so dass nur noch geringere Concentrationsunterschiede in Frage kommen.

Herr Wiedeburg hat den Versuch gemacht, die Fick'sche Theorie der Diffusion zu verallgemeinern [1]). Bezeichnet dQ die Salzmenge, welche durch einen Querschnitt q in der Zeit dt in Richtung der Diffusion hindurchgeht, so ist diese nach Fick (wie bei der Wärmeverbreitung die Wärmemenge)

4) $$dQ = qD\frac{\partial\gamma}{\partial x}dt.$$

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 41, S. 675 ff.

Wiedeburg macht die allgemeinere Annahme, dass diese Salzmenge nur abhängt von der Concentration benachbarter Schichten, alsdann wäre zunächst

$$dQ = qf(\gamma, \gamma + d\gamma)\,dt$$

oder

$$\frac{dQ}{dt} = qf(\gamma, \gamma) + q\frac{\partial f}{\partial \gamma}d\gamma + q\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma^2}(d\gamma)^2 + \cdots$$

und weil $f(\gamma, \gamma)$ Null sein muss unter Beschränkung auf das erste Glied:

$$dQ = q\frac{\partial f}{\partial \gamma}d\gamma\,dt.$$

Stellt man nun $\frac{\partial f}{\partial \gamma}$ in Form einer Potenzreihe dar und behält nur die ersten beiden Glieder, so kann man schliesslich schreiben

$$dQ = qD(1 + k\gamma)\frac{\partial \gamma}{\partial x}dt,$$

was für $k = 0$ die Fick'sche Gleichung giebt, k ist eine neue Constante. Die Theorie läuft also darauf hinaus, die Diffusionskonstante der Fick'schen Gleichung als Function der Concentration anzunehmen und zwar als lineare Function dieser Concentration. Inwieweit das zulässig ist, werden wir bald sehen.

Alle bisher angegebenen Versuchsanordnungen gestatten auch die Grösse D zu ermitteln.

Der Einfluss der Temperatur auf diese Grösse ist nur wenig untersucht. H. F. Weber giebt an, dass der Diffusionscoëfficient der Zinkvitriollösung mit der Temperatur ansteigt, andere Beobachtungen führen für andere Stoffe zu dem gleichen Ergebniss. So die Ermittelungen de Heen's[1]) für die Diffusion von $MgSO_4$, KNO_3, $NaCl$, Na_2HPbO_4, K_2CO_3 in Wasser zwischen 10° und 60°. Er findet für alle diese Stoffe fast den gleichen Temperaturcoëfficienten.

Wir haben auch eine ziemlich ausgedehnte Reihe von entsprechenden Untersuchungen von Voigtländer für die Diffusion in die schon erwähnte Gallerte (S. 107). Er fand stets eine Zunahme des Diffusionscoëfficienten mit wachsender Temperatur. Nachstehende Tabelle theile ich nach Ostwald mit[2]). Die Einheiten sind Quadratcentimeter und Tag.

---

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, Bd. 1, S. 677 f.
[2]) Lehrb. d. allgem. Chemie, Bd. 1, S. 689.

Substanz	Diffusionscoëfficient in Agargallerte		
	bei 0°	bei 20°	bei 40°
Ameisensäure	0,472	0,867	1,49
Essigsäure	0,318	0,64	1,04
Propionsäure	0,245	0,514	0,882
Buttersäure	0,217	0,443	0,788
Oxalsäure	0,461	0,894	1,47
Weinsäure	0,316	—	0,996
Citronensäure	0,231	—	0,854
Schwefelsäure	0,637	1,21	2,01
Salzsäure	1,07	2,06	—
Salpetersäure	1,10	2,10	—
Kaliumoxyd	1,01	1,75	2,36
Natriumoxyd	0,764	1,26	1,35
Ammoniak	0,661	1,26	—
Lithiumoxyd	0,591	1,13	1,81
Baryumoxyd	0,735	1,33	2,10
Strontiumoxyd	0,685	1,26	2,01
Calciumoxyd	0,735	1,40	2,18
Kaliumchlorid	0,786	1,40	2,18
Natriumchlorid	0,535	1,04	1,71
Ammoniumchlorid	0,682	1,32	2,16
Calciumchlorid	0,394	—	1,40
Magnesiumchlorid	0,402	0,77	1,40
Baryumchlorid	0,525	0,98	1,58
Nickelchlorür	0,454	0,84	1,48
Kobaltchlorür	0,443	0,83	1,33

Die angewandten Lösungen waren stark verdünnte. Die Zunahme der Diffusionscoëfficienten ist, wie man sieht, sehr bedeutend — wie auch in de Heen's Versuchen. Sie geht von 0⁰ bis 40⁰ bis zu mehr als dem zweifachen Betrage der ganzen Grösse. Bei den organischen Säuren scheint die Zunahme nicht im gleichen Verhältniss der Temperatur zu folgen. Die Zunahme wächst rascher als die Temperatur, denn wird D durch eine Formel $D = D_0 (1 + \alpha t)$ dargestellt, so ist α, zwischen 20⁰ und 40⁰ berechnet, immer grösser als zwischen 0⁰ und 20⁰. Uebrigens bestätigen Voigtländer's Versuche einen von de Heen gezogenen Schluss, dass die Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich durch die Flüssigkeit bedingt ist, in welche die Diffusion stattfindet, und dieses ist auch zu erwarten, wenigstens bei Diffusion stark verdünnter Substanzen, die schon, wenn sie dissociirt werden, durch die Verdünnung genügend dissociirt sind,

so dass in der Diffusionsflüssigkeit eine nennenswerthe Dissociation nicht mehr stattfindet.

Sehr eingehend ist der Einfluss der Concentration auf den Diffusionscoëfficienten untersucht. In den Gleichungen der Theorie wird der Coëfficient als von der Concentration unabhängig angenommen, ganz so wie in den Bewegungsgleichungen für die Wärme der entsprechende Wärmeleitungscoëfficient als von der Temperatur unabhängig angesehen wird. Im Allgemeinen scheint der Diffusionscoëfficient mit wachsender Concentration der diffundirenden Substanz zuzunehmen, doch sind auch Fälle bekannt, in denen eine Abnahme festgestellt ist. Eine solche Abnahme fand z. B. H. F. Weber bei der Diffusion von Zinkvitriollösung in Zinkvitriollösung. Sie scheint auch bei der Diffusion von Oxalsäure-Wasserlösung in Wasser stattzufinden, wie aus folgenden Zahlen Scheffer's [1]) erhellt.

$C_2H_2O_4 + nH_2O.$

Temperatur	n	D	Temperatur	n	D
3,5°	315	70,6	10°	720	97,2
4°	297	75,2	13,5°	1247	122
5°	315	76,4	14°	415	109
7,5°	135	82,2	14°	689	117
9,5°	720	93,8			

Die Temperaturen sind verschieden, die Zahlen also mit einander nicht streng vergleichbar, aber die obige Behauptung rechtfertigt sich namentlich an den drei letzten Zahlen; trotz höherer Temperatur sind die Werte für D bei $n = 415$ und 689 kleiner als bei $n = 1247$. Eine spätere Versuchsreihe Scheffer's scheint dieses Verhalten der Oxalsäure zu bestätigen. Aehnlich verhalten sich die Nitrate, so Kaliumnitrat, wofür D von 98,3 bis 106 anwächst, wenn n auf den dreifachen Betrag steigt, Silbernitrat, wo für $n = 12$ das $D = 75{,}2$ und (bei gleicher Temperatur) für $n = 189$ das $D = 104$ sich findet, ferner Natriumnitrat und Bleinitrat. Wie Schwefelsäure sich verhält, ist nicht sicher zu entscheiden. Scheffer giebt folgende Tabelle:

$H_2SO_4 + nH_2O.$

Temperatur	n	D	Temperatur	n	D
7,5°	686	121	8°	84	118
8°	18,8	124	8,5°	84	118
8,5°	125	115	11,3°	77	130
9°	686	132	13°	0,5	150
8°	36	117	13°	35	144

[1]) Chem. Berichte 1882 und 1883.

woraus sich ein bestimmter Schluss nicht ziehen lässt, wenn auch eine Abnahme mit wachsender Concentration hiernach wahrscheinlicher ist als eine Zunahme. Wegen der höheren Temperatur sollte beispielsweise D für $n = 686$ nur etwa 3 Einheiten grösser sein als für $n = 36$, es ist aber um 15 Einheiten grösser, also entspricht der wachsenden Concentration hier eine Abnahme um 12 Einheiten; zwei untersuchte Sulfoverbindungen zeigen bemerkenswerther Weise ebenfalls eine Abnahme des Diffusionscoëfficienten mit wachsender Concentration, so Natiumhyposulfit und Magnesiumsulfat.

Hiernach scheint es in der That Substanzen zu geben, für welche die Diffusion mit wachsender Concentration abnimmt, was eigentlich sehr auffällig ist und einer später anzugebenden Theorie unmittelbar widerspricht.

Bei der grösseren Zahl der untersuchten Substanzen findet eine Zunahme der Diffusion statt, so bei Salpetersäure, Citronensäure, den Chloriden u. s. f. Bei manchen Substanzen bleibt die Diffusion fast constant; hierzu kann Schwefelsäure, Essigsäure, Natriumchlorid, Chlorcalcium und mancher andere Stoff gerechnet werden[1]). Durchschnittlich ist die Abhängigkeit von der Concentration überhaupt nicht sehr erheblich, jedenfalls entspricht sie nicht entfernt der Abhängigkeit von der Temperatur. In den Gleichungen für die Diffusion den Coëfficienten D durch eine Function von γ zu ersetzen, ist verfrüht.

Im Uebrigen hängt die Geschwindigkeit der Diffusion von der diffundirenden Substanz und dem Diffusionsmittel ab. In letzterer Hinsicht ist das merkwürdige Ergebniss hervorzuheben, welches schon Graham fand und welches Voigtländer bestätigte, dass Diffusion und Reibung nicht mit einander zusammenhängen. Wasser, welches durch Zusatz von bis 4 Proc. Gallerte erstarrt war, verhielt sich den diffundirenden Stoffen gegenüber fast unverändert, wie (S. 102) der Wärmeübertragung gegenüber. Das war zu erwarten, wenn die Fick'sche Hypothese von dem Diffusionsverhältniss stichhaltig sein soll.

Manche Stoffe diffundiren rasch, andere sehr langsam, so zum Beispiel Salzsäure in Wasser $2^1/_2$ mal so rasch wie Kochsalz, 7 mal so rasch wie Zucker, 50 mal so rasch wie Eiweiss und gar 100 mal so rasch wie Caramel. Die langsam diffundirenden Substanzen sind die Colloide, die rasch diffundirenden die Krystalloide. Dividirt man die auf normale Lösungen und gleiche Zeit bezogenen diffundirten Salzmengen S durch die Molekulargewichte der diffundirenden Substanzen, so hat man nach Long's Ermittelungen folgende Zusammenstellung[2]).

[1]) Alle oben mitgetheilten Angaben stammen von Scheffer, Einheit ist $10^{-7}\,\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$.

[2]) Wiedemann's Ann., Bd. 9, S. 613; Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. I, S. 615.

Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$	Substanz	$\frac{S}{m}$
KCl	803	$BaCl_2$	450	KBr	811	NH_4NO_3	680	$(NH_4)_2SO_4$	724
NH_4Cl	689	$SnCl_2$	432	NH_4Br	629	KNO_3	607	Na_2SO_4	678
$NaCl$	600	$CaCl_2$	429	$NaBr$	509	$NaNO_3$	524	$MgSO_4$	348
$LiCl$	541	$MgCl_2$	392	KJ	823	$LiNO_3$	512	$ZnSO_4$	332
		$CoCl_2$	306	NaJ	672	BaN_2O_6	656	$CuSO_4$	316
		$NiCl_2$	304			SnN_2O_6	512	$MnSO_4$	298

Abgesehen von NH_4Cl, nehmen in der ersten Reihe die Zahlen ab mit fallendem Molekulargewicht, ebenso in der zweiten Reihe abgesehen von den beiden letzten Substanzen; in den folgenden Reihen stört wieder nur die Verbindung mit NH_4 den Gang. In der letzten Reihe ist ein Zusammenhang mit dem Molekulargewicht anscheinend nicht vorhanden. Doch lässt sich nicht sicher sagen, welches Molekulargewicht die Salze in ihren Lösungen haben.

Hinsichtlich des Zusammenhanges mit dem galvanischen Leitungsvermögen hat Lenz[1]) den Satz entdeckt, dass Diffusion und Leitung einander unter allen Verhältnissen parallel gehen und ihre Beziehung zu einander soll nur vom Diffusionsmittel abhängen. Durch die Versuche selbst hinreichend gestützt scheint dieser Satz nicht.

Wenn mehrere Substanzen zugleich diffundiren, so trennen sie sich von einander, wie schon Graham beobachtet hat. Aber hier scheinen noch andere Umstände mitzuspielen, denn manche Substanzen haben in Vermischung mit anderen Substanzen eine andere Diffusionsgeschwindigkeit, als ihnen allein zukommt. Dabei soll nach Marignac die Geschwindigkeit der auch sonst schneller diffundirenden Substanz noch vergrössert, die der langsamer diffundirenden verkleinert erscheinen. Indessen kommt es auch vor, dass die Coëfficienten alle sich verkleinern. Dieses, und wie sich die Diffusionscoëfficienten überhaupt ändern, erhellt aus folgender, dem oft citirten Ostwald'schen Werke entnommener Zusammenstellung. Es handelt sich dabei immer um zwei Salze, die getrennt diffundiren und dann zusammen. D ist der Coëfficient, wenn jedes der Salze für sich diffundirt, D', wenn beide Salze zusammen diffundiren, die diffundirenden Lösungen enthielten etwa 1,25 Proc. Salz (siehe nächste Seite).

In allen Fällen erscheint der kleinere Diffusionscoëfficient verkleinert, in den drei ersten Fällen ist der grössere Diffusionscoëfficient vergrössert, in den beiden letzten verkleinert. Zugleich zeigt sich jedoch, dass selbst in diesen beiden letzten Fällen die Verkleinerung des grösseren Coëfficienten geringer ist, als die des kleineren. Ins-

[1]) Ann. de chim. et de phys. Bd., 2, 1874, p. 546.

Substanz	D	D'	$\frac{D'}{D}$
{ $NaCl$	0,5833	0,6054	1.038
{ Na_2SO_4	0,3770	0,2497	0,662
{ KCl	0,8560	0,9276	1,083
{ $BaCl_2$	0,8433	0,4424	0,814
{ $NaCl$.	0,7142	0,7883	1,019
{ $BaCl_2$	0,5673	0,5225	0,921
{ K_2SO_4	0,4745	0,4378	0,901
{ $MgSO_4$.	0,2028	0,1684	0,830
{ Na_2SO_4	0,3757	0,3420	0,910
{ $MgSO_4$.	0,2097	0,1823	0,869

gesammt sind also die Diffusionscoëfficienten der Substanzen bei gemeinsamer Diffusion verschiedener von einander als bei getrennter, d. h. dass die Trennung der Substanzen bei der Diffusion rascher vor sich geht, als nach dem Verhältniss der eigentlichen Diffusionscoëfficienten zu erwarten wäre. Weiter soll nach Ostwald aus Marignac's Versuchen folgen, „dass die Diffusionsgeschwindigkeit von der Säure und dem Metall in der Weise abhängig ist, dass alle Salze mit einer Säure immer die gleiche Reihenfolge zeigen, welches auch die Säure ist, und ebenso die Salze eines Metalles sich stets gleich ordnen, unabhängig von der Natur des Metalles“.

Bei den Gasen war als treibende Kraft für die Diffusion namhaft gemacht die Verschiedenheit des Partialdruckes eines jeden der Gase an verschiedenen Stellen des Gefässes, in welchem die Diffusion stattfand. Etwas Aehnliches ist bei den Flüssigkeiten gleichfalls zu vermuthen. Das Studium hierüber schliesst sich an Erscheinungen an, bei welchen die in einander diffundirenden Substanzen durch eine Scheidewand getrennt sind und durch diese hindurch diffundiren. Diesen Vorgang bezeichnet man mit dem besonderen Namen der Osmose. Er ist viel länger bekannt als die freie Diffusion und hat namentlich auch physiologisches Interesse, da die Verbreitung der Körpersäfte bei Thieren wie bei Pflanzen wesentlich durch Gewebe hindurch osmotisch vor sich geht.

Die Osmose ist selbstverständlich abhängig von den diffundirenden Substanzen und von der Scheidewand, durch welche hindurch sie geschieht. Manche Scheidewände lassen beide Substanzen hindurch, dann diffundiren diese in einander. Andere dagegen gewähren nur einer Substanz den Durchgang, die Diffusion ist dann eine einseitige. Auch hier sind die Versuche sehr zahlreich, es sind nur die Hauptmomente hervorzuheben.

Nach Dutrochet[1]) und Vierordt[2]) soll die Geschwindigkeit der Osmose zweier Lösungen derselben Substanz in Wasser proportional der jeweiligen Concentrationsdifferenz sein, was durch Jolly bestätigt ist. Vergleicht man nun verschiedene Substanzen, so kann man hiernach, ausgehend von bestimmter Concentration, für jede Substanz eine Zahl angeben, welche feststellt, wie viel von ihr in einer bestimmten Zeit durch irgend eine Scheidewand in Wasser diffundirt. Diese Zahl nennt Jolly[3]) das osmotische Aequivalent. Es ist für verschiedene Stoffe sehr verschieden. Aus Beobachtungen der Diffusion stets concentrirt gehaltener Lösungen durch den Herzbeutel einer Kuh in Wasser ermittelte C. E. E. Hoffmann, dass beispielsweise Harnstoff 2mal, Kochsalz $3^1/_2$ mal, schwefelsaures Natron $5^1/_2$ mal, kohlensaures Natron $10^1/_2$ mal, phosphorsaures Natron $16^1/_3$ mal so rasch diffundirt wie Jodkalium. Diese Verhältnisse blieben erhalten, wenn die Diffusion nicht in Wasser geschah, sondern in andere Lösungen. Doch haben solche Angaben nur relativen Werth, da allzu viel von den Umständen des Versuches abhängt. Und andere Forscher, die unter anderen Umständen gearbeitet haben, sind auch zu anderen Ergebnissen gelangt; so giebt Harzer das osmotische Aequivalent des Kochsalzes zu dem von Jodkalium zwar fast ebenso gross an wie Hoffmann, jedoch das für kohlensaures Natron findet er fast dreimal, für phosphorsaures Natron fast doppelt so gross wie jener. Nach Jolly und nach Schmidt soll das osmotische Aequivalent auch nicht unabhängig von der Concentration sein.

Von der grössten Wichtigkeit ist die Beschaffenheit der Scheidewand. So diffundirt Zucker in Wasser, je nach der Scheidewand 7- bis 20mal so rasch wie Jodkalium in dem oben angegebenen Falle. Krystalloide diffundiren durch Scheidewände aus Colloidsubstanz viel rascher als Colloide, so Wasser fast 250mal so rasch wie Gummi arabicum. Trennt man Wasser von Weingeist durch eine thierische Scheidewand, so diffundirt unter allen Umständen mehr Wasser in den Weingeist als umgekehrt. Findet die Trennung dagegen durch Kautschuk statt, so diffundirt umgekehrt mehr Weingeist in das Wasser. Auch ist schon erwähnt worden, dass es Scheidewände giebt, die nur eine der diffundirenden Substanzen durchlassen.

Die Einführung dieser nach ihrer Herstellung als Niederschlagsmembranen bezeichneten Scheidewände[4]) in das Studium der Osmose ist von der grössten Bedeutung geworden. Sie rührt von M. Traube[5])

---

[1]) Ann. de chim. et de phys., Bd. 35, 37, 49, 51.
[2]) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 519.
[3]) Poggendorff's Annalen, Bd. 78, S. 268.
[4]) Doch haben auch manche organische Gewebe die Eigenschaft einseitiger Osmose, vergl. Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 26.
[5]) Archiv für Anatomie und Physiologie 1867, S. 87.

her, der ihre Herstellung lehrte. So ist eine Membran von gerbsaurem Leim durchlässig für Salmiak, dagegen ganz undurchlässig für Ferrocyankalium, ferner eine Membran von Ferrocyankupfer undurchlässig für Salpeter, Chlorbaryum, ebenso für Rohrzucker, Gummiarabicum, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak und salpetersauren Baryt, welche letzteren hingegen durch eine Membran von gerbsaurem Leim hindurchgehen. Hergestellt werden solche Membranen, indem man zwei Flüssigkeiten, welche solche Membranen zu bilden überhaupt geeignet sind, über einander schichtet; an der Grenzfläche beider entsteht die Membran; so, wenn man in der Kälte nicht gerinnenden Leim mit Salmiak in gewissen Verhältnissen im Wasser löst und über eine gerbsaure Lösung bringt. Es entsteht dann die oben zuerst genannte Niederschlagsmembran von gerbsaurem Leim.

Traube fand schon, dass die Membran zwischen den beiden Lösungen der sie bildenden Stoffe in ihrem Innern Drucke nach aussen oder innen erfuhr.

Diese Drucke der Lösungen, die osmotischen Drucke, sind nun hauptsächlich Gegenstand der Untersuchungen geworden und haben zu den wichtigsten theoretischen Folgerungen geführt. Die fundamentale Arbeit rührt von Pfeffer[1]) her, wegen der Ausführung der Versuche ist auf die Lehrbücher zu verweisen. Die Niederschlagsmembran bestand aus Ferrocyankupfer und war dem Innern einer Thonzelle angelagert, in welche die betreffenden Lösungen gethan wurden, die Thonzelle stand mit einem Manometer in Verbindung. War die Zelle mit einer Lösung von Ferrocyankalium, welche einen Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Proc. Salmiak erhalten hatte, gefüllt und wurde sie in ein Gefäss mit Kupfervitriollösung gethan (behufs Herstellung der Membran), so zeigte sich im Innern der Zelle ein Ueberdruck von drei Atmosphären, indem die Kupfervitriollösung von aussen in die Thonzelle drängte. Aehnliche Drucke in der Zelle traten auf, wenn diese mit Rohrzuckerlösung, Gummi, Salmiak, schwefelsaurem Kali — Alles Stoffe, welche durch die Ferrocyankupfermembran nicht hindurchgehen — gefüllt und in ein Gefäss mit Wasser gestellt war. Die Diffusion ging einseitig vor sich, indem das Wasser durch die Zelle und die Membran in die Lösung drang. Die Diffusion des Wassers geschah so lange, bis der Druck in der Zelle eine bestimmte Höhe erreicht hatte, zum osmotischen Druck angewachsen war. Dieser Druck hängt, abgesehen von der Beschaffenheit der diffundirenden Flüssigkeit, von der Natur der gelösten Substanz ab und von der Concentration der Lösung. Für gleich concentrirte Lösungen (1 proc.), von Gummi, Dextrin, Rohrzucker, Salpeter, Kaliumsulfat, fand sich dieser Druck $p = 7{,}2$, 16,6, 178, 193 cm Quecksilber. Mit der

---

[1]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

Concentration γ wuchs er an, und zwar bei Rohrzucker und Gummi der Concentration fast proportional, bei Salpeter langsamer als die Concentration, wie folgende Zusammenstellung angiebt:

Rohrzucker			Gummi			Salpeter		
γ	p	$\frac{p}{\gamma}$	γ	p	$\frac{p}{\gamma}$	γ	p	$\frac{p}{\gamma}$
1	53,8	53,8	1	7,2	7,2	0,80	130,4	163
1	53,2	53,2	18	119,7	6,7	0,86	147,5	171
1	53,5	53,5	18	120,4	6,9	1,43	218,6	153
2	101,6	50,8				3,3	436,8	133
2,74	151,8	55,4						
4	208,2	52,1						
6	307,5	51,3						

Die Abnahme von $\frac{p}{\gamma}$ mit wachsendem γ ist bei Salpeter ganz deutlich ausgesprochen, eine wenn auch sehr geringe Abnahme ist auch bei Rohrzucker und Gummi angedeutet. Nach Pfeffer soll diese Abnahme bei Salpeter wesentlich dadurch bedingt sein, dass die Ferrocyankupfermembran für diesen Stoff nicht ganz undurchlässig ist.

Auch mit wachsender Temperatur steigt der Druck, doch liegen nur wenige Versuche und in einem geringen Temperaturintervall vor. Für eine einprocentige Lösung fand Pfeffer

bei	7^0	13^0	14^0	22^0
Druckhöhe	50,5	52,1	52,6	54,8

also wachsende Zahlen. Schmidt giebt an, dass die Geschwindigkeit der Osmose durch eine quadratische Function der Temperatur dargestellt wird. Alle Versuche stimmen darin überein, dass die freie Diffusion rascher mit der Temperatur wächst, als die durch Scheidewände.

Da die Diffusion des Wassers so lange andauert, bis der Druck in der Lösung zum Höchstbetrage angestiegen ist, so wird sie, weil dieser Höchstbetrag mit der Temperatur anwächst, ebenfalls ansteigen. Andererseits können wir die Diffusion weiter währen lassen, indem wir den Druck künstlich erniedrigen, und umgekehrt ihm früher Einhalt thun, indem wir den Druck künstlich steigern. Jedem Druck, ob er künstlich oder durch Temperaturänderung hervorgebracht ist, entspricht also ein Diffusionszustand. Hierauf fussend, hat van 't Hoff in einer berühmt und folgenreich gewordenen Abhandlung [1]) bewiesen, dass der osmo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1, S. 481.

tische Druck proportional der absoluten Temperatur anwachsen muss wie der Druck bei idealen Gasen. Er denkt sich folgenden umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocess (Bd. I, S. 23 ff.) ausgeführt. Die Lösung befinde sich in einem Cylinder und sei oben durch einen reibungslos gleitenden Stempel abgeschlossen, unten sei der Cylinder durch eine Membran begrenzt, durch welche nur Wasser in den Cylinder zur Lösung dringen kann. Der Cylinder befinde sich wie die Zelle im Pfeffer'schen Versuch in Wasser. Der Druck p habe den bei der betreffenden Temperatur ϑ höchsten Werth erreicht. Das Volumen der Lösung sei v, Wasser dringt nun nicht weiter ein. Wir erhöhen den Druck ein wenig, während zugleich die Temperatur constant bleibt, indem wir den Stempel herabdrücken, dann muss aus der Lösung Wasser durch die Membran austreten. Das Volumen dieses ausgetretenen Wassers sei v_1. Da dabei die ganze Lösung gleichartig bleiben soll, kommt dieses Wasser aus allen Schichten, hat eine Schicht die Dicke dx und ist L die Höhe der ganzen Lösung; so giebt diese Schicht die Wassermenge $v_1 \frac{dx}{L}$ ab, unabhängig von ihrer Lage. Wir nehmen nun an, dass die Temperatur sich nicht ändert, wir nehmen ferner an, dass mit der Wasseraufnahme oder -abgabe eine andere Dichteänderung als die durch die grössere oder geringere Concentration bedingte nicht verbunden ist. Alsdann ist die Volumenänderung der Lösung, wenn v_1 sehr klein gewählt wird, gleich $\frac{s_w}{s_e} v_1$, indem s_w die Dichte des Wassers, s_e die der Lösung bedeutet. Hiernach ist die vom Druck geleistete Arbeit

$$W_1 = p \int \frac{s_w}{s_e} v_1 \frac{dx}{L} = p \frac{s_w}{s_e} v_1,$$

weil s_e so gut wie ungeändert bleibt. Es ist nun die Frage, ob eine andere Arbeit als diese äussere nicht geleistet wird. Van 't Hoff nimmt an, diese Arbeit sei die einzige. Streng kann das nicht zutreffen. Jedes Flüssigkeitstheilchen durchwandert die ganze Flüssigkeit von seiner Stelle bis zur Membran, die Lösung bleibt dabei zurück. Also muss Reibung zwischen dem Flüssigkeitstheilchen und der Lösung bestehen, und diese zu überwinden, bedarf es einer Arbeit. Diese Arbeit ist proportional λu^2, falls λ den Reibungscoëfficienten des Wassers gegen die Lösung und u die mittlere Geschwindigkeit des Wasseraustritts bedeutet. Offenbar wächst diese Reibungsarbeit mit der Menge des austretenden Wassers, die ganze Arbeit wird also sein $v_1 \lambda u^2$ und diese Grösse hätten wir zu W_1 zu addiren. Ob noch andere Arbeiten zu leisten sind, hängt von den Umständen ab. Da Flüssigkeitsreibung durch Wirkung der molekularen Anziehungen erklärt sind, können wir die Arbeit zur Trennung der Wassermolekeln von den Lösungsmolekeln als in der letzten Arbeit mitenthalten ansehen, λ wird

dann nur eine etwas andere Bedeutung erhalten. Es können aber auch andere Kräfte zwischen den Molekeln innerhalb der Lösung walten, nämlich elektrische, wenn die Lösung ein sogenanntes Elektrolyt ist, worüber später. Hier wird davon abgesehen. Also die ganze Arbeit ist

$$W_1 = \left(p \frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_1.$$

Ihr entspricht eine abzuführende Wärmemenge Q_1, welche sowohl von der Contraction der Flüssigkeit als von der Reibung herrührt, damit eben die Temperatur ϑ constant bleibt. Wir drücken weiter zusammen, verhindern aber jeden Wärmeübergang, die Temperatur gehe über in $\vartheta + d\vartheta$, der Druck also in $p + \frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta$. Das Volumen des ausgetretenen Wassers sei v_2, die Arbeit ist dann

$$W_2 = \left(p \frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_2 + v_2 \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s_w}{s_e} d\vartheta.$$

Der dritte Process soll wieder isothermisch verlaufen, doch verringern wir jetzt den Druck, es strömt wieder Wasser ein. Da die Reibungsarbeit ihr Zeichen behalten muss, wird die Arbeit nunmehr

$$W_3 = \left(- p \frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_3 - v_3 \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s_w}{s_e} d\vartheta,$$

die Wärme, die nun zugeführt werden muss, um die Temperatur zu erhalten, nennen wir Q_2. Zuletzt folgt ein adiabatischer Process, wobei der Druck auf p, die Temperatur auf ϑ sinken soll, die Arbeit ist

$$W_4 = \left(- p \frac{s_w}{s_e} + \lambda u^2\right) v_4.$$

Der ganze Process kann nun zwar ein Kreisprocess werden, aber umkehrbar ist er nicht, weil die Reibungen Arbeiten immer nur in demselben Sinne geben. Lassen wir den Einfluss der Reibung fort, so wäre die Gesammtarbeit

$$3_1) \qquad W = p \frac{s_w}{s_e} (v_1 + v_2 - v_3 - v_4) + (v_2 - v_3) \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s_w}{s_e} d\vartheta.$$

Wir führen den Process so, dass die Volumenverringerung in den beiden ersten Theilen des Processes durch die Volumenvermehrung in den beiden anderen Theilen gerade aufgehoben wird, damit eben die Lösung in ihren ursprünglichen Zustand zurückgelangt, dann fällt der erste Theil von W fort, und indem wir noch $v_2 - v_3 = dv$ ansetzen, bleibt

$$3_2) \qquad W = \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{s_w}{s_e} d\vartheta\, dv.$$

Diese Arbeit muss gleich $-J\,(Q_2 - Q_1)$ sein, so dass wird

4) $$J\,(Q_2 - Q_1) = -\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{s_w}{s_e}\,d\vartheta\,dv.$$

Andererseits ist nach dem Carnot'schen Satz

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1} = -\frac{d\vartheta}{\vartheta},$$

somit

5) $$\frac{J\,Q_1}{\vartheta} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{s_w}{s_e}\,dv.$$

Nach dem ersten isothermischen Process sollte nun die ganze Wärme Q_1 aus der Arbeitsleistung resultiren und nichts davon zu sonstigen Veränderungen benutzt werden, also haben wir

$$J\,Q_1 = p\,\frac{s_w}{s_e}\,v_1,$$

und indem wir $v_1 = v_2 - v_3 = dv$ machen, woraus, wegen $v_1 + v_2 = v_3 + v_4$, sofort folgt $v_4 = 2\,(v_2 - v_3) = 2\,v_1$, wird

6) $$\frac{dp}{p} = \frac{d\vartheta}{\vartheta},$$

also

7) $$p = C\vartheta,$$

der osmotische Druck ist proportional der absoluten Temperatur, genau so wie bei Gasen.

Der Beweis ist so ausführlich gegeben einerseits, weil ein entsprechender vollständiger Beweis noch nicht vorhanden ist, und andererseits um scharf hervortreten zu lassen, auf welchen Annahmen er beruht und wie unsicher er ist. Hinlänglich erfüllt kann man die Annahmen betrachten für sehr verdünnte Lösungen. Immer bleibt aber die Thatsache, dass die Reibung so ganz vernachlässigt ist, höchst bedenklich, zumal diese, wie wir später sehen werden, ausserordentlich gross ist.

Die Erfahrung scheint für die obige Gleichung zu sprechen. Da diese Gleichung nur eine Constante enthält, genügen ein paar zusammengehörige Ermittelungen, sie praktisch brauchbar zu machen. van't Hoff theilt folgende Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung nach Pfeffer mit.

1. Rohrzuckerlösung:

Bei 32° wurde ein Druck von 544 mm beobachtet.
Bei 14,15 ergiebt sich daraus 512, statt 510 mm gefunden.

2. Rohrzuckerlösung:

Bei 36° wurde ein Druck von 567 mm beobachtet.
Bei 15,5° ergiebt sich daraus 529, statt 520,5 mm gefunden.

3. Natriumtartratlösung:

Bei 36,6° wurde ein Druck von 1564 mm beobachtet.
Bei 13,3° ergiebt sich daraus 1443, statt 1431,6 mm gefunden.

4. Natriumtartratlösung:

Bei 37,3° wurde ein Druck von 983 mm beobachtet.
Bei 13,3° ergiebt sich daraus 907, statt 908 mm gefunden.

Durchschnittlich sind die berechneten Zahlen grösser als die gefundenen. Aber der Gleichung $p = C\vartheta$ ist überhaupt nur wenig Bedeutung beizumessen. Selbst abgesehen von allen gemachten Annahmen und vorgenommenen Vernachlässigungen ist die allein in Frage kommende Gleichung eigentlich die vorletzte

$$\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta}.$$

In dieser bedeutet aber $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ einen Differentialquotienten, der unter ganz bestimmten Bedingungen zu bilden ist, nämlich unter denen des Processes, der vorhin beschrieben ist und der keinen allgemeinen Process darstellt, da die Volumenänderungen nur in zwei (statt wie sonst in drei) Phasen des Processes willkürlich sind. Ferner soll dabei sowohl Temperatur, als Concentration — letztere einmal durch einströmendes, das andere Mal durch ausströmendes Wasser — sich ändern. Es ist also dieses $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ auch nicht, wie van 't Hoff angiebt, für constantes v zu bilden, sondern im Gegentheil für ein variables, die Erhaltung des Volumens kann an keiner Stelle des Processes — wie er geführt werden soll — in Frage kommen. Demnach hat eigentlich nur die Differentialgleichung physikalische Bedeutung, die integrirte dagegen nicht mehr, sicher aber keine allgemeine. Ich komme in der Theorie der Lösungen auf diese Angelegenheit zurück und werde daselbst noch andere Ableitungen zum Theil mit anderen Ergebnissen mittheilen.

Durch eine geringe Abänderung seines Apparates hat Pfeffer auch die Menge des durch die Membran in die Lösung einströmenden Wassers ermittelt. Er fand, dass diese mit wachsender Temperatur sehr bedeutend zunimmt, doch nicht so rasch wie die Temperatur selbst. Im Uebrigen ist die Wassereinströmung abhängig von der gelösten Substanz und der Concentration, wie die Druckhöhe; sie nimmt mit der Concentration zu, und zwar in einigen Fällen rascher als die Concentration. Nennt man die in einer bestimmten Zeit stattfindende Wassereinströmung w, die Concentration wie bisher γ, so hat man nach Pfeffer:

Rohrzucker		Gummi		Salpeter	
γ	$\frac{w}{\gamma}$	γ	$\frac{w}{\gamma}$	γ	$\frac{w}{\gamma}$
1	1	1	1	1	1
2	0,98	6	0,60	2	0,89
6	0,96	18	0,91	4	0,85
10	1,16			8	0,81
16	1,25			18	0,66
20	1,27				
32	1,54				

In allen Fällen nimmt w mit γ zu, jedoch zuerst langsamer als γ und dann, bei Rohrzucker sicher, bei Gummi wahrscheinlich rascher als γ. Sind in der Lösung mehrere Substanzen vorhanden, so scheint die einströmende Wassermenge gleich der Summe der für die einzelnen Bestandtheile geltenden Mengen zu sein. So war für bestimmte Mengen von Salpeter und Gummi, wenn sie in der Lösung getrennt sich befanden, $w = 6{,}08$ bezw. $= 2{,}06$, und wenn sie zusammen sich befanden $w = 7{,}9$, was nur wenig von der Summe verschieden ist. Doch giebt es auch gegentheilige Behauptungen.

Isotonische Concentrationen nennt de Vries [1]) solche Concentrationen zweier Lösungen, welche gleichen osmotischen Druck ausüben. Er beobachtete, dass die Plasmamembran gewisser Pflanzenzellen wie eine Niederschlagsmembran wirkt und sich von der Cellulosewandung abzulösen beginnt, sobald der äussere Druck den inneren auch nur wenig überschreitet. Thut man eine solche Zelle in verschiedene Lösungen, welche durch die Plasmamembran hindurchdiffundiren, und regelt die Concentration jedesmal so, dass die Plasmamembran sich eben abzulösen beginnt, so stehen die Concentrationen im isotonischen Verhältniss.

Indem de Vries als Vergleichsflüssigkeit eine Salmiaklösung wählte und für diese die isotonische Concentration willkürlich gleich 3 ansetzte, erhielt er für die isotonischen Concentrationen anderer Flüssigkeiten Zahlen, die er als isotonische Coëfficienten bezeichnete. Diese Coëfficienten nun scheinen für ganze Gruppen von Flüssigkeiten gleich zu sein, so liegen sie für so differente Körper wie Glycerin, Rohrzucker, Traubenzucker, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, äpfelsaures Magnesium, schwefelsaures Magnesium zwischen 1,8 und 2,0, für salpetersaures Kalium, salpetersaures Natrium, Chlorkalium, Kochsalz, Jodkalium, Jodnatrium, Bromkalium, Bromnatrium, essigsaures Kalium zwischen 2,9 und 3,1, für Kaliumverbindungen mit Oxalsäure,

---

[1]) Citirt nach Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 626 f

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Aepfelsäure zwischen 3,9 bis 4,1, für Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbaryum, citronensaures Magnesium zwischen 3,9 bis 4,3, für citronensaures Kalium ist der Coëfficient 5. de Vries stellt die Regel auf, dass man den isotonischen Coëfficienten einer Verbindung erhält, wenn man in Rechnung setzt

für jede Molekulargruppe einer Säure 2,
für jede Molekel eines Alkalimetalls 1,
für jede Molekel eines Erdalkalimetalls . . . 0,

also wäre für schwefelsaures Kalium K_2SO_4 der Coëfficient $2 + 2.1 = 4$, der Beobachtung entsprechend, für äpfelsaures Magnesium $MgC_4H_6O_5$ (Apfelsäure $= C_4H_6O_5$) ist derselbe $2 + 0 = 2$ gleichfalls der Beobachtung entsprechend u. s. f. Die Beobachtungen von de Vries sind von Donders und Hamburger bestätigt worden. Die obigen Angaben beziehen sich sämmtlich auf wässerige Lösungen und die Zahlen werden gedeutet als die die Osmose bedingende Anziehung einer Molekel der betreffenden Substanz auf Wasser, wenn die Anziehung einer Molekel Kalisalpeter auf Wasser gleich 3 gesetzt wird.

Ueber den Zusammenhang der isotonischen Verhältnisse mit gewissen anderen Erscheinungen, die an Lösungen auftreten, wird später gehandelt werden.

Wir haben eben die Erscheinung der Osmose einer Art Anziehung der Substanzen auf ihr Lösungsmittel, im Vorstehenden das Wasser, zugeschrieben und ferner gesehen, dass in Folge dieser Anziehung das Lösungsmittel so lange durch die Scheidewand in die Lösung der Substanz diffundirt, bis der Ueberdruck über der Lösung eine gewisse Höhe, den osmotischen Druck, erreicht. Die Diffusion durch die Scheidewand geschieht also so, als ob das Lösungsmittel mit einem Druck gepresst wird. Das gilt natürlich auch für die freie Diffusion von mischbaren Flüssigkeiten in einander. Auch hier wird jedes Theilchen eines gelösten Stoffes wie durch einen Druck nach solchen Stellen der Flüssigkeit, in der es sich lösen kann, getrieben, woselbst die Concentration nicht so gross ist wie an der Stelle, wo es sich gerade befindet. Solange Concentrationsunterschiede vorhanden sind, dauert die freie Diffusion an, sind die Unterschiede ausgeglichen, so ist es auch mit dem Druck geschehen und der Vorgang hört auf. Werden durch Temperaturänderungen oder in anderer Weise abermals Concentrationsunterschiede bewirkt, so haben wir wieder Druckdifferenzen und die Diffusion setzt wieder ein, was auch die Erfahrung bestätigt.

Aus dieser von van't Hoff entwickelten und später in der Theorie der Lösungen weiter zu verfolgenden Anschauung hat Nernst[1])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 2, S. 613.

eine Molekulartheorie der Diffusion abgeleitet, die naturgemäss der für die Diffusion der Gase geltenden ähnlich ist (Bd. I, Abschnitt 43).

Es wirke zunächst keine weitere Kraft auf das diffundirende Theilchen als diese Druckkraft. Die Diffusion geschehe nur nach **einer** Richtung, die x heissen soll. An der Stelle x, gerechnet von irgend einer Anfangsstelle, sei ein Querschnitt q senkrecht zu x, woselbst auf Flächeneinheit bezogen der Druck p herrsche. An einem um dx abstehenden gleichen Querschnitt wird, wenn x in Richtung der Diffusion wächst, der Druck auf Flächeneinheit um $\frac{\partial p}{\partial x}\,dx$ geringer. Nennen wir nun K die Kraft, welche einer Grammmolekel der gelösten Substanz ertheilt werden muss, damit sie sich in einer Secunde um 1 cm bewegt, so ist die Kraft für eine Substanzmenge S, die in gleicher Zeit durch q mit gleicher Geschwindigkeit hindurchgehen soll, SK, und wenn diese Menge in der Zeiteinheit den Weg dx zurücklegen soll, $SKdx$. Die treibende Kraft soll aber der Drucküberschuss $-q\frac{\partial p}{\partial x}\,dx$ sein, somit haben wir

8₁) $$SKdx = -q\frac{\partial p}{\partial x}\,dx$$

oder

8₂) $$S = -\frac{q}{K}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Nun ist, wie wir gesehen haben, für hinreichend verdünnte Lösungen

9) $$p = p_0\gamma,$$

wo also p_0 der osmotische Druck für die Concentration 1 ist (1 Grammmolekel in 100 ccm der Lösung) und γ die Anzahl Grammmolekeln der Substanz in 100 ccm der Lösung bedeutet. Somit wird

10) $$S = -\frac{qp_0}{K}\frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Diese Gleichung entspricht völlig der Fick'schen Theorie der Diffusion (S. 104). Nach dieser Theorie muss nämlich sein

11) $$S = -Dq\frac{\partial \gamma}{\partial x}$$

und wir schliessen hieraus

12) $$K = \frac{p_0}{D}.$$

Uebrigens ist auch

13) $$K = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Kennt man p_0 und D, so vermag man hieraus K zu berechnen. Darauf kommt es hier noch nicht an, sondern erst in der Theorie der

Lösungen, an dieser Stelle sollte nur die grundlegende Gleichung der Fick'schen Theorie der Diffusion abgeleitet werden.

Wir haben angenommen, dass die treibende Kraft nur durch Druckdifferenzen gegeben sein soll. Das trifft, wie schon bemerkt, bei Elektrolyten nicht zu. Nernst hat daher seine Theorie auf diese Lösungen ausdehnen müssen. Er beschränkt sich zunächst auf den Fall, dass die Molekeln der gelösten Substanz in zwei Ionen zerfallen und dass die Lösung derartig verdünnt ist, dass alle diese Molekeln bereits in ihre Ionen dissociirt sind, so dass also an der elektrolytischen Leitung nicht betheiligte, noch zusammengesetzte, Molekeln nicht vorhanden sind. Da beide Ionen in gleicher Zahl vorhanden sein müssen, so haben wir für die früher berechnete gewöhnliche Kraft, wenn wir die S und K für das Anion mit S'_a, K_a, für das Kation mit S'_k, K_k bezeichnen

$$14)\qquad S'_a K_a = -\,q p_0 \frac{\partial \gamma}{\partial x},\quad S'_k K_k = -\,q p_0 \frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Die Masseneinheit soll hier je ein Grammion sein, p_0 ist also der Druck in einer Lösung, welche in 100 ccm ein Grammion enthält. Nernst macht nun folgende Bemerkung. Den obigen Gleichungen zufolge ist S'_a von S'_k verschieden, falls K_a von K_k abweicht. Letzteres ist aber von Kohlrausch nachgewiesen. Durch die gewöhnliche Diffusion würden also die Ionen, wie in einem Gemisch mehrerer diffundirender Substanzen die einzelnen Bestandtheile (S. 114), von einander getrennt werden, und es würde eines der Ionen in stets zunehmendem Uebergewichte zurückbleiben. Das ist aber gegen die Erfahrung, da in den Elektrolyten die Ionen immer in äquivalenten Mengen verbleiben, also muss noch eine Kraft vorhanden sein, welche der trennenden Kraft der Diffusion entgegenwirkt. Nimmt man in bekannter Weise vollends an, dass die Ionen selbst mit elektrischen Ladungen entgegengesetzter Art versehen sind, so würde bei ungleicher Diffusion der Ionen eine Art der Ladung hervortreten, das heisst, es würde im Innern des Elektrolyts freie Elektricität auftreten und sich stetig vermehren, was nach der Theorie der Stromleitung nicht bloss für die Elektricitätsbewegung durch homogene Metalle, sondern auch für die durch Elektrolyte ausgeschlossen ist. Die elektrolytischen Kräfte zwischen den Molekeln müssen hiernach die Diffusionskräfte so regeln, dass beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundiren. Ist V das Potential der elektrostatischen Kräfte, so wirkt auf zwei zusammengehörige Ionen der Stelle x die elektrische Kraft $-\frac{\partial V}{\partial x}$ bezw. $+\frac{\partial V}{\partial x}$, die ganze Kraft wird hiernach

$$15)\qquad K'_a = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x},\ \text{bezw.}\ K'_k = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Es sei u_a die Geschwindigkeit des Anions, u_k die des Kations in Folge der Diffusion, so müssen diese Geschwindigkeiten, wenn Ausgleich stattfinden soll, den Kräften umgekehrt proportional sein, also bekommen wir

$$16_1)\qquad u_k\left(\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x}-\frac{\partial V}{\partial x}\right)=u_a\left(\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

oder

$$16_2)\qquad \frac{\partial V}{\partial x}=\frac{1}{\gamma}\frac{u_k-u_a}{u_k+u_a}\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Diese elektrische Kraft wirkt also genau so wie die Diffusionskraft, wenn letztere im Verhältniss von 1 zu $\frac{u_k-u_a}{u_k+u_a}$ vergrössert wird. Für diese Kraft haben wir hiernach

$$17)\qquad \left\{\begin{aligned} S''_a K_a &= -q p_0 \frac{\partial\gamma}{\partial x}\frac{u_k-u_a}{u_k+u_a},\\ S''_k K_k &= -q p_0 \frac{\partial\gamma}{\partial x}\frac{u_k-u_a}{u_k+u_a},\end{aligned}\right.$$

und insgesammt für die ganzen diffundirenden Mengen

$$S_a=S'_a+S''_a,\quad S_k=S'_k+S''_k$$

$$18)\qquad \left\{\begin{aligned} S_a &= -q p_0 \frac{1}{K_a}\frac{2u_k}{u_k+u_a}\frac{\partial\gamma}{\partial x},\\ S_k &= -q p_0 \frac{1}{K_k}\frac{2u_a}{u_k+u_a}\frac{\partial\gamma}{\partial x}.\end{aligned}\right.$$

Nun sollen S_a und S_k einander gleich sein, da die Ionen immer in äquivalenten Mengen diffundiren müssen. Dieser Bedingung genügen wir, wenn wir K_a umgekehrt proportional u_a, K_k umgekehrt proportional u_k ansetzen, also

$$19)\qquad K_a=\frac{K}{u_a},\quad K_k=\frac{K}{u_k}.$$

Beziehungen dieser Art hat Kohlrausch nachgewiesen und dann wird

$$20)\qquad S_a=S_k=-q p_0 \frac{1}{K}\frac{2u_k u_a}{u_k+u_a}\frac{\partial\gamma}{\partial x}.$$

Also gilt auch für solche Lösungen das Fick'sche Gesetz, solange wenigstens diese Lösungen hinlänglich verdünnt sind, und es ist

$$21)\qquad D=\frac{p_0}{K}\frac{2u_k u_a}{u_k+u_a}.$$

Nernst hat diese Beziehung einer Prüfung an der Hand des vorliegenden Zahlenmaterials unterworfen. Nach Kohlrausch's Ermittelungen ist

$$K=0{,}8917\times 10^4,$$

wobei die Schwerkraft der Erde auf 1 kg Krafteinheit sein soll, und die Concentration zu 10^{-4} angenommen ist. Da bei dieser Concentration noch nicht vollständige Dissociation vorhanden sein soll, corrigirt Nernst die Geschwindigkeiten u_k, u_a noch durch Multiplication mit 1,16, weswegen auf seine Abhandlung zu verweisen ist, und giebt darauf nach Kohlrausch und Ostwald folgende Werthe für u_k und u_a

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H
$u_k\,10^7 =$	60	58	37	28	49	315

	Cl	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH	Br	COOH	$C_6H_5SO_3$
$u_a\,10^7 =$	63	64	56	49	30	166	64	43	27

Zahlen, die für 18° gelten sollen. Er berechnet nun D aus der obigen Formel ebenfalls für 18° und vergleicht die Zahlen mit den unmittelbaren Bestimmungen verschiedener Forscher. So findet er in Mittelwerthen, wenn der Tag als Zeiteinheit gewählt wird (wonach die Formel für D noch mit $8,64 \times 10^7$ zu multipliciren wäre, weil bei den angegebenen Werthen von K und u die Secunde als Einheit vorausgesetzt ist[1]).

	Salzsäure	Salpetersäure	Kali	Natron	Kochsalz	Bromnatrium	Jodnatrium
D_{18^0} berechn.	2,49	2,27	2,10	1,45	1,12	1,18	1,12
D_{18^0} beobacht.	2,30	2,22	1,85	1,40	1,08	1,10	1,05
Abweichung . .	+ 0,19	+ 0,05	+ 0,25	+ 0,05	+ 0,04	+ 0,08	+ 0,07

	Salpetersaures Natron	Natriumformiat	Natriumacetat	Chlorkalium	Bromkalium
D_{18^0} berechnet . .	1,06	0,95	0,79	1,47	1,48
D_{18^0} beobachtet .	1,03	0,95	0,78	1,20	1,40
Abweichung	+ 0,03	± 0,00	+ 0,01	+ 0,27	+ 0,08

	Jodkalium	Salpeters. Kalium	Chlorammonium	Chlorlithium	Bromlithium	Jodlithium	Silbernitrat
D_{18^0} berechn.	1,48	1,38	1,44	0,92	0,93	0,93	1,25
D_{18^0} beobacht.	1,34	1,22	1,30	0,97	1,05	0,94	1,27
Abweichung . .	+ 0,14	+ 0,16	+ 0,14	— 0,05	— 0,12	— 0,01	— 0,02

[1]) Ueber den für p_0 angenommenen Werth wird im Capitel der Lösungen gehandelt werden.

Mit Recht schliesst Nernst, dass die Uebereinstimmung zwische Theorie und Erfahrung, trotzdem die berechneten Zahlen in der wei überwiegenden Mehrzahl der Fälle grösser als die experimentell er mittelten sind, eine ganz vorzügliche ist angesichts der Schwierigkeite der experimentellen Ermittelungen und der Mannigfaltigkeit derselbe

Auch auf die Diffusion von Gemischen hat Nernst seine Theori ausgedehnt. Er betrachtet Gemische aus zwei Salzen, wie sie Marign benutzt hat (S. 114). Die beiden Salze sollen ein Ion gemeinschaftlic haben. Sind γ_1, γ_2 die Concentrationen der beiden Salze, so steht da gemeinschaftliche Ion unter dem Druck $(\gamma_1 + \gamma_2)\, p_0$, die beiden ander Ionen werden von dem Druck $\gamma_1 p_0$ bezw. $\gamma_2 p_0$ bewegt. Unter de früheren Annahmen sind also nach Gleichung 15) die Kräfte

$$22)\quad \begin{cases} \text{auf das gemeinschaftliche Ion} & -\dfrac{p_0}{\gamma_1+\gamma_2}\dfrac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x} + \dfrac{\partial V}{\partial x}, \\ \text{,, ,, zweite ,,} & -\dfrac{p_0}{\gamma_1}\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} - \dfrac{\partial V}{\partial x}, \\ \text{,, ,, dritte ,,} & -\dfrac{p_0}{\gamma_2}\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x} - \dfrac{\partial V}{\partial x} \end{cases}$$

und wenn u_1, u_2', u_2'' die Geschwindigkeiten bedeuten, müssen wir nac Gleichung 16_1) haben

$$23)\quad u_1\left(\frac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x} - \frac{\gamma_1+\gamma_2}{p_0}\frac{\partial V}{\partial x}\right) = u_2'\left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} - \frac{\gamma_1}{p_0}\frac{\partial V}{\partial x}\right) + u_2''\left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x} - \frac{\gamma_2}{p_0}\frac{\partial V}{\partial x}\right),$$

woraus sich ergiebt

$$24)\quad \frac{\partial V}{\partial x} = p_0\,\frac{u_1\dfrac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x} - u_2'\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} - u_2''\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}}{(\gamma_1+\gamma_2)\,u_1 + \gamma_1 u_2' + \gamma_2 u_2''}.$$

Ferner ist bei Benutzung entsprechender Bezeichnungen für die S und die K

$$25)\quad \begin{cases} S_1 = -\dfrac{q\,p_0}{K_1}\left(\dfrac{\partial(\gamma_1+\gamma_2)}{\partial x} - \dfrac{\gamma_1+\gamma_2}{p_0}\dfrac{\partial V}{\partial x}\right), \\ S_2' = -\dfrac{q\,p_0}{K_2'}\left(\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} + \dfrac{\gamma_1}{p_0}\dfrac{\partial V}{\partial x}\right), \\ S_2'' = -\dfrac{q\,p_0}{K_2''}\left(\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x} + \dfrac{\gamma_2}{p_0}\dfrac{\partial V}{\partial x}\right). \end{cases}$$

Hieraus findet sich nach Einsetzung des Werthes für $\dfrac{\partial V}{\partial x}$

$$26)\begin{cases} S_1 = -\dfrac{q p_0}{K_1}\dfrac{[2\gamma_1 u_2' + \gamma_2(u_2' + u_2'')]\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} + [2\gamma_2 u_2'' + \gamma_1(u_2' + u_2'')]\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}}{\gamma_1(u_1 + u_2') + \gamma_2(u_1 + u_2'')}, \\ S_2' = -\dfrac{q p_0}{K_2'}\dfrac{[2\gamma_1 u_1 + \gamma_2(u_1 + u_2'')]\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x} + (\gamma_1 u_1 - \gamma_1 u_2'')\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}}{\gamma_1(u_1 + u_2') + \gamma_2(u_1 + u_2'')}, \\ S_2'' = -\dfrac{q p_0}{K_2''}\dfrac{[2\gamma_2 u_1 + \gamma_1(u_1 + u_2')]\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x} + (\gamma_2 u_1 - \gamma_2 u_2')\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x}}{\gamma_1(u_1 + u_2') + \gamma_2(u_1 + u_2'')}. \end{cases}$$

Setzt man dann K_1, K_2', K_2'' umgekehrt proportional den bezüglichen u, so ergiebt sich wieder

$$S_1 = S_2' + S_2''.$$

Wenn das zweite und dritte Ion gleiche Beweglichkeit $u_2' = u_2'' = u_2$ haben, müssen die von ihnen diffundirenden Mengen im Verhältnis der Concentrationen stehen, also

$$27)\quad \frac{S_2'}{S_2''} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x}[2\gamma_1 u_1 + \gamma_2(u_1 + u_2)] + \gamma_1\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}(u_1 - u_2)}{\dfrac{\partial \gamma_2}{\partial x}[2\gamma_2 u_1 + \gamma_1(u_1 + u_2)] + \gamma_2\dfrac{\partial \gamma_1}{\partial x}(u_1 - u_2)},$$

woraus folgt

$$28)\quad \frac{1}{\gamma_1}\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} = \frac{1}{\gamma_2}\frac{\partial \gamma_2}{\partial x},$$

d. h. die Concentrationen stehen überall in dem nämlichen Verhältniss zu einander[1]). Nernst hat auch diese Erweiterung seiner Theorie an den Angaben von Marignac geprüft und eine zwar nicht gute, aber doch angedeutete Uebereinstimmung gefunden.

Endlich hat Nernst auch die Hauptformel für concentrirte Elektrolyten angegeben, bei denen also ein Theil der Molekeln sich in noch unzersetztem Zustande befindet; diese diffundiren wie die Molekeln der Nichtelektrolyten. Die diffundirten Gesammtmengen setzen sich summatorisch zusammen, so dass die Formeln 10) und 26) zugleich Anwendung finden. Die Nernst'sche Theorie der Diffusion gehört zu den schönsten, die wir in der Physik besitzen. Es ist schade, dass sie nur so unzureichend geprüft werden kann. Einzelnes wird später weiter zu verfolgen sein.

Eine Hauptschwierigkeit derselben muss aber hier schon zur Sprache gebracht werden. Es wird angenommen, dass ein Druck, der

---

[1]) Nernst's Schluss, dass sie lineare Functionen von x sein sollen, scheint mir nicht berechtigt. Man kann nichts weiter schliessen, als was oben angegeben ist.

osmotische, als solcher physikalisch wirklich vorhanden ist und in seinen Verschiedenheiten als treibende Kraft wirkt. Nun ist es bereits bei Einführung des osmotischen Druckes als ein empfindlicher Mangel bemerkt worden, dass man sich von ihm so schwer eine Vorstellung machen kann; er ist unter Umständen sehr bedeutend und gleichwohl in freien Flüssigkeiten nicht festzustellen, sondern erst, wenn man Osmose durch einseitig durchlässige Membranen bewirkt. Es hat aber in der jüngsten Zeit Quincke aus eingehenden Untersuchungen über diese Membranen schliessen zu müssen geglaubt [1]), dass es solche nur einseitig durchlässige Membranen überhaupt nicht giebt, und er hat auch sofort den weiteren Schluss gezogen, dass demnach auch ein osmotischer Druck als Eigenschaft der Flüssigkeiten nicht existirt, die Druckerscheinungen in den Pfeffer'schen und den diesen nachgebildeten Versuchen nicht den Flüssigkeiten als solchen angehören, sondern in anderer Weise zu erklären sind. Und diese Ansicht ist schon vor ihm von vielen Forschern gehegt und ausgesprochen worden. Indessen hat man sich wesentlich auf das van't Hoff'sche Gesetz bezogen und gesagt, dass bei den Diffusionserscheinungen jedenfalls eine Grösse p eine Rolle spielt, für welche man mehrere Beziehungen aus den Lehren der Thermodynamik ableiten kann, welche also so sicher sind, wie diese Lehren. Letzteres ist nun wohl nicht der Fall, denn es ist dabei übersehen, dass in der Anwendung dieser Lehren bei der Berechnung der Arbeiten schon der Charakter der Grösse p so angenommen ist, wie er nachher sein soll, als osmotischer Druck innerhalb der Flüssigkeiten. Und dass diese Anwendung nicht ohne sehr einschränkende Voraussetzungen und schwierige Verallgemeinerungen geschehen kann, ist an dem van't Hoff'schen Beweise seines Hauptsatzes von der Proportionalität des Druckes mit der absoluten Temperatur gezeigt worden. Unter diesen Umständen wäre es von hoher Bedeutung, wenn es gelänge, die Lehre vom osmotischen Druck durch kinetische Betrachtungen zu stützen. Das ist bis zu einem gewissen Grade von L. Boltzmann geschehen [2]).

Er geht von der van't Hoff'schen Anschauung aus, die später genauer aus einander zu setzen ist und wonach ein in einer Flüssigkeit in geringer Menge gelöstes Salz sich daselbst wie ein Gas verhalten soll. Die Salzmolekeln sollen also wie Gasmolekeln wirken und demgemäss wird der Druck der Salzmolekeln wie der von Gasmolekeln erklärt. Bei der analytischen Behandlung muss angenommen werden, dass die Verdünnung der Lösung so gross ist, dass die Salzmolekeln auf einander gar keine Wirkungen ausüben, und dass ausserdem die Summe ihrer Wirkungssphären sehr klein ist im Verhältniss zu der Summe der Wirkungssphären der Flüssigkeitsmolekeln.

---

[1]) Wiedem. Ann. 1902, Bd. I, S. 682.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 6, S. 474; Bd. 7, S. 88.

Hiernach ist die Druckwirkung der Salzmolekeln gegen irgend eine Ebene wie bei den Gasen gegeben durch die Gleichung

29) $$\Sigma \overline{X} = 2 \overline{\Sigma m u},$$

woselbst u die Geschwindigkeit bedeutet, mit der sie an die Ebene senkrecht ankommen, X die treibende Kraft ist und die Striche wie früher Mittelwerthe nach der Zeit feststellen. Diese Wirkung äussert sich in der Lösung am Diaphragma, welches die Lösung vom Lösungsmittel trennt, auf die Flüssigkeit daselbst und auf das Diaphragma; nennt man die erstere Wirkung S_F, die zweite S_D, so wäre hiernach

30) $$S_F + S_D = 2 \overline{\Sigma m u}.$$

Wenn der Höchstdruck erreicht ist, herrscht zu beiden Seiten des Diaphragmas Gleichgewicht, nennt man D_F die Wirkung des Diaphragmas auf die ganze Flüssigkeitsmasse, F_D die engegengesetzt gleiche Wirkung der ganzen Flüssigkeitsmasse auf das Diaphragma, so soll hiernach

$$S_F = -D_F, \qquad D_F = -F_D, \quad \text{also } S_F = F_D$$

sein. Die erste Gleichung besagt, dass die Wirkung des Salzes auf die Flüssigkeit im Gleichgewicht durch die entgegengesetzte des Diaphragmas ausgeglichen wird. Die Richtigkeit dieser Annahme ist von H. A. Lorentz[1]) bezweifelt worden, weshalb Boltzmann sie durch einen strengeren Beweis gestützt hat. Man hat dann aber

31) $$F_D + S_D = 2 \overline{\Sigma m u}.$$

Die Grösse links ist wie bei den Gasen zu berechnen, und da sie sich nur auf die Salzmolekeln bezieht, so folgt, dass die Gesammtwirkung an dem Diaphragma genau so zu ermitteln ist, als ob der Raum, den die Lösung einnimmt, von den Salzmolekeln in der betreffenden Verdünnung allein eingenommen wäre. Die Grösse rechts ist aber, wie wir wissen (Bd. I, S. 131), proportional der absoluten Temperatur, das gälte also auch für den Druck und gäbe das van't Hoff'sche Gesetz.

Von einer Bewegung der Flüssigkeitstheilchen ist dabei nicht die Rede und doch muss eine solche wegen der Wärmeleitung angenommen werden. Fick[2]) hat sogar gemeint, dass die Theorie des osmotischen Druckes ein Recht giebt, die Flüssigkeiten überhaupt wie Gase zu behandeln, also unter anderem auch jeder Flüssigkeit einen bestimmten (osmotischen) inneren Druck zuzuschreiben, der völlig dem der Gase gleich ist und mit dem gewöhnlichen hydrostatischen Druck in Folge der Schwere nicht zu verwechseln ist. Für Wasser berechnet er den Druck folgendermaassen. Nach Pfeffer ist der osmotische Druck einer normalen Rohrzuckerlösung in Wasser gleich 49,3 cm Hg. Da

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 8, S. 37.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 5, S. 526.

das Molekulargewicht des Zuckers 342, das des Wassers 18 ist, so soll der Druck des Wassers, vorausgesetzt, dass die Regel der Partialdrucke bei Gasen auch hier Anwendung findet, $\frac{49,3}{18} 342 = 1221$ Atmosphären sein. Allein die übliche Lehre vom osmotischen Druck bezieht sich nur auf sehr verdünnte Lösungen, wo also in grossem Raume nur wenige Molekeln der betreffenden Substanz enthalten sind. Wasser als solches ist eine sehr concentrirte Wasserlösung, worin selbst in kleinem Raum sehr viele Molekeln sich finden. Hierfür gelten die van't Hoff'schen Gesetze nicht. Doch findet Fick's Rechnung durch andere Rechnungen eine gewisse Stütze, wenngleich vorläufig, wie bemerkt, ein innerer Druck in Flüssigkeiten nicht nachgewiesen werden kann und auch mechanisch schwer zu verstehen wäre.

Von gleicher Ansicht wie Fick geht de Heen aus[1]). Er setzt die Geschwindigkeit der Bewegung einer Molekel einer Flüssigkeit wie bei Gasen proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur. Um jedoch auch der besonderen Reibung in den Flüssigkeiten Rechnung zu tragen, nimmt er sie ferner umgekehrt proportional der Reibung an. Ist also l eine Länge, so setzt er

32) $$\bar{u} = C \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho l^2},$$

wo C eine Constante sein soll. Den Coëfficienten der Diffusion einer Flüssigkeit in sich selbst (also ohne fremde Substanz) definirt er als proportional der Zahl Molekeln, welche in der Zeiteinheit einen Weg gleich der Längeneinheit zurücklegen, also soll $\frac{1}{3} N \bar{u} l$ dieser Coëfficient sein, wenn N die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln in der Volumeneinheit und l den Weg einer Molekel in der Zeiteinheit bedeutet. Es ist aber N proportional $\frac{1}{v}$ und l proportional $v^{\frac{1}{3}}$, falls v das Volumen irgend einer Masse der Flüssigkeit angiebt, also wird dieser besondere Diffusionscoëfficient

33) $$\bar{D} = C' \frac{\bar{u}\, v^{\frac{1}{3}}}{v} = C'' \frac{\bar{u}}{v^{\frac{2}{3}}}$$

und nach 32)

34) $$\bar{D} = C''' \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho l^2} \frac{1}{v^{\frac{2}{3}}} = \bar{A} \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho v^{\frac{4}{3}}}.$$

Wenn es sich nun nicht um die Diffusion einer Flüssigkeit in sich selbst, sondern einer fremden Substanz in der Flüssigkeit handelt, so

---

[1]) Theorie des liquides, II, p. 108 ff.

nimmt de Heen wie alle anderen an, dass diese Substanz nur in geringer Menge in der Flüssigkeit diffundirt und setzt für die mittlere Geschwindigkeit ihrer Molekeln wieder an

35) $$\bar{u}' = C_1 \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho \, l'^2}.$$

ϱ soll darin genau dieselbe Bedeutung haben wie in 32), also der Reibungscoëfficient der Flüssigkeit sein. Aber offenbar muss ϱ consequent der Coëfficient der Reibung der betreffenden Substanz gegen die Flüssigkeit sein, der sehr verschieden von dem Coëfficienten der Reibung der Flüssigkeit gegen sich selbst ausfallen kann. l' bedeutet die Weglänge pro Zeiteinheit einer Molekel der Substanz innerhalb der Flüssigkeit, ist also von der Weglänge innerhalb der Substanz selbst verschieden. Es wird dann der Diffusionscoëfficient der Substanz in der Flüssigkeit

36) $$D = A \frac{1}{v} \frac{\sqrt{\vartheta}}{\varrho \, l'}.$$

de Heen glaubt nun[1]), dass die Grösse $v l'$ fast ebenso variirt wie die $\sqrt{\vartheta}$ mit wachsender Temperatur, alsdann wäre einfach

37) $$D = \frac{Const}{\varrho},$$

das heisst, der Diffusionscoëfficient einer Substanz variirt, ganz gleichgültig, welche Substanz es ist, umgekehrt proportional dem Reibungscoëfficienten der Flüssigkeit, innerhalb deren die Diffusion stattfindet. Ich habe diese etwas wunderliche Theorie nicht übergehen dürfen, weil die Schlussformel in der Erfahrung einige Stütze zu finden scheint. Da ϱ sehr stark mit wachsender Temperatur abnimmt, muss D ebenso stark zunehmen, das ist, wie wir wissen, der Fall. de Heen theilt folgende Zusammenstellung mit:

t °C.	$\frac{1}{\varrho}$	D
	Wasser:	
10	1,00	1,00
20	1,27	1,33
30	1,56	1,95
40	1,84	1,97
50	2,07	2,30
60	2,29	2,63
7	1,00	1,00
43	2,11	2,08

[1]) Den Grund dafür habe ich nicht verstehen können, und übergehe ihn deshalb.

t °C	$\frac{1}{\varrho}$	D
Terebinthenessenz:		
9	1,00	1,00
42	1,90	1,93
Amylvalerat:		
10	1,00	1,00
46	1,80	1,93

wodurch die Formel gut bestätigt wird. Auch von anderen Seiten ist bereits bemerkt worden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in einem Zusammenhange mit der Reibung stehen dürfte, und an sich ist eine Formel wie die 37) ganz plausibel, nur glaube ich freilich nicht, dass ϱ der Reibungsconstante des Lösungsmittels gleich gesetzt werden darf, sondern, wie bemerkt, der Constanten des gelösten Stoffes gegen die Flüssigkeit oder doch mindestens einer Grösse x, die zwischen den beiden Constanten liegt, weil die Formel sonst gar keinen rechten physikalischen Sinn hat, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dass ein gelöster Stoff in seinem Lösungsmittel sich wie dieses Lösungsmittel verhält.

Endlich ist noch die Theorie von J. Stefan zu erwähnen[1], sie ist nicht rein kinetisch. Es wird angenommen, dass die Molekeln in Flüssigkeiten sich bewegen, und es wird von vornherein vorausgesetzt, dass der Widerstand gegen die Diffusion in Flüssigkeiten ebenso von den Dichten und Geschwindigkeiten der beiden in einander diffundirenden Substanzen abhängt wie bei den Gasen. Es sollen also die Gleichungen 18_1), 18_2) (Seite 346 des ersten Bandes) auf die Diffusion der Flüssigkeiten ebenfalls Anwendung finden. Ferner wird von Partialdrucken der Flüssigkeiten ganz so wie von denen eines Gasgemisches gesprochen. Die Berechtigung hierzu und zu der ferneren Annahme, dass die Drucke proportional sind den Molekelzahlen (gleichfalls wie bei Gasen), werden wir später kennen lernen. Sind also diese Partialdrucke p_1, p_2, die Molekelzahlen in der Volumeneinheit n_1, n_2 und bedeuten C_1, C_2 zwei von den n unabhängige Grössen, so setzt also Stefan die osmotischen Partialdrucke

38) $$p_1 = C_1 n_1; \quad p_2 = C_2 n_2.$$

Andererseits haben wir, falls v_1, v_2 die wie bei den Gasen zu definirenden Molekularvolumina bedeuten:

39) $$n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1,$$

---

[1]) Wiedem. Ann. 1890, Bd. [illegible]

und da die früheren Gleichungen 18_1) und 18_2), welche, wiederholt, lauten

$$40)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial p_1}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_2 - u_1), \\[2ex] \dfrac{\partial p_2}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_1 - u_2), \end{cases}$$

nach Einsetzung der Werthe für p_1 und p_2 und Addition geben

$$41)\qquad C_1\,\frac{\partial n_1}{\partial x} + C_2\,\frac{\partial n_2}{\partial x} = 0,$$

so folgt

$$42)\qquad C_1 = C\,\mathfrak{v}_1\,,\quad C_2 = C\,\mathfrak{v}_2,$$

woselbst C eine neue Constante ist. Für $\mathfrak{v}_1 = \mathfrak{v}_2$ wird $C_1 = C_2$, d. h. gilt für die diffundirenden Flüssigkeiten das Avogadro'sche Gesetz der Gase, so sind die Partialdrucke überhaupt wie bei Gasen zu berechnen. Nach alledem werden die Gleichungen 40)

$$43_1)\qquad \begin{cases} C\,\mathfrak{v}_1\,\dfrac{\partial n_1}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_2 - u_1), \\[2ex] C\,\mathfrak{v}_2\,\dfrac{\partial n_2}{\partial x} = \mathfrak{b}\,\mu_1\,\mu_2\,(u_1 - u_2) \end{cases}$$

und da $\mu_1 = n_1 m_1$, $\mu_2 = n_2 m_2$ ist, woselbst m_1, m_2 die Molekulargewichte bedeuten, wenn noch

$$\frac{C\,\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2}{\mathfrak{b}\,m_1\,m_2} = c$$

gesetzt wird,

$$43_2)\qquad \begin{cases} c\,\dfrac{\partial n_1}{\partial x} = n_1\,n_2\,\mathfrak{v}_2\,(u_2 - u_1), \\[2ex] c\,\dfrac{\partial n_2}{\partial x} = n_1\,n_2\,\mathfrak{v}_1\,(u_1 - u_2). \end{cases}$$

Ausserdem sind wie bei den Gasen ohne Voraussetzung gültig die Bedingungen 19) auf Seite 346 des ersten Bandes dieses Werkes, welche lediglich die Continuitätsgleichung darstellen. Sie geben

$$44)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial n_1}{\partial x} + \dfrac{\partial n_1 u_1}{\partial x} = 0, \\[2ex] \dfrac{\partial n_2}{\partial x} + \dfrac{\partial n_2 u_2}{\partial x} = 0, \end{cases}$$

aus denen unter Berücksichtigung der Gleichung 39) folgt

$$45)\qquad \frac{\partial\,(n_1\,\mathfrak{v}_1\,u_1 + n_2\,\mathfrak{v}_2\,u_2)}{\partial x} = 0,\quad n\,\mathfrak{v}_1\,u_1 + n_2\,\mathfrak{v}_2\,u_2 = Const.$$

Aber $n_1 \mathfrak{v}_1 u_1$ ist die einen Querschnitt von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit passirende Menge der ersten Substanz, $n_2 \mathfrak{v}_2 u_2$ die entsprechende Menge der zweiten. Von beiden Substanzen zusammen diffundirt also überall gleich viel. Giebt es innerhalb des Gemisches einen Querschnitt, durch den nichts hindurchgeht, etwa eine begrenzende Wand, so wird hierfür $n_1 = n_2 = 0$, also dann überhaupt $n_1 \mathfrak{v}_1 u_1 + n_2 \mathfrak{v}_2 u_2 = 0$, von der einen Substanz diffundirt nach einer Richtung ebenso viel wie von der anderen nach der entgegengesetzten. Man bekommt dann aber aus den Gleichungen unter 43_2)

46) $$\left\{\begin{aligned} c\frac{\partial n_1}{\partial x} + n_1 u_1 &= 0, \\ c\frac{\partial n_2}{\partial x} + n_2 u_2 &= 0, \end{aligned}\right.$$

welche eben das Fick'sche Elementargesetz darstellen. Aus diesen Gleichungen und den Gleichungen 44) folgt dann für jedes der n

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2},$$

indem $c = -D$ gesetzt ist, also die Grundgleichung 1) der Diffusion, da n der Concentration proportional ist.

Die Bedingung $n_1 \mathfrak{v}_1 u_1 + n_2 \mathfrak{v}_2 u_2 = 0$ stellt Stefan als nothwendig für die Gültigkeit der Fick'schen Gleichungen auf. Es ist physikalisch etwas unbequem anzunehmen, dass eine so wichtige Bedingung an die Existenz einer die Diffusion absolut hindernden Begrenzung innerhalb des Gemisches gebunden sein soll, wenngleich eine solche immer vorhanden ist. Das ist auch gar nicht nöthig, denn da 45) nur angiebt, dass $n_1 \mathfrak{v}_1 u_1 + n_2 \mathfrak{v}_2 u_2$ von x unabhängig ist, bleibt sie noch von der Zeit abhängig, also wäre die selbstverständliche Annahme zu machen, dass irgend wann keine Diffusion stattfindet, indem dabei $n_1 = n_2 = 0$ ist, oder dass die Diffusion nicht von Ewigkeit her dauert und es irgend wann Stellen gegeben hat oder giebt, zu denen sie noch nicht gelangt ist. Das genügt schon.

Wir werden von dieser Theorie noch später Gebrauch zu machen haben.

61. Specifische Wärme und innere Arbeit der Flüssigkeiten.

Die specifische Wärme der Flüssigkeiten, wie sie durch die bekannten Methoden ermittelt wird, ist anscheinend eine sehr complicirte Function des Zustandes derselben. Auch abgesehen von dem Theil, der zur unvermeidlichen Verdampfung verwendet wird, hat die einer Flüssigkeit zugeführte Wärme sie zu dehnen, und dabei den auf der Flüssigkeit lastenden Druck sowie die Molekularkräfte zu überwinden.

Das giebt bereits zwei Arbeiten, eine äussere und eine innere Arbeit. Ferner treten mit Temperaturänderungen auch Aenderungen in der Beschaffenheit der Molekularaggregate ein, indem zu einer Gruppe zusammengetretene Molekeln sich wieder trennen; sodann auch Aenderungen innerhalb der einzelnen Molekeln, also Dissociation der Molekeln und Dissociation der Atome (oder Ionen) in den Molekeln, was wiederum zu zwei, inneren, Arbeiten führt. Zuletzt haben wir noch die Temperaturerhöhung durch Vermehrung der durchschnittlichen mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung. Alle diese inneren Arbeiten können noch zudem in den Oberflächenschichten ganz anders ausfallen als in der Masse selbst. Ferner können von den bezeichneten Arbeiten einige mit wachsender Temperatur wachsen, andere können stetig abnehmen, wieder andere mögen erst wachsen, dann abnehmen, oder erst abnehmen, dann wachsen u. s. f. So wächst die äussere Arbeit bei Wasser über 4^0 C. und allen anderen Flüssigkeiten stetig an. Die Arbeit zur Ueberwindung der Molekularkräfte kann stetig abnehmen, die zur Dissociirung der Molekulargruppen kann erst wachsen und dann wieder abnehmen (letzteres muss sogar zuletzt eintreten), und wie sich die Dissociation der Atomgruppen verhalten wird, lässt sich überhaupt nicht übersehen. Man darf daher kaum erwarten, für diese experimentell ermittelte specifische Wärme einfache, allgemein gültige Beziehungen zu den den Zustand bestimmenden Variabeln (z. B. zur Temperatur) finden zu können. Es mögen von den aufgestellten Beziehungen manche in der That zutreffen, aber nicht für die beobachtete specifische Wärme, so dass eine Prüfung an der Hand der Erfahrung gegenwärtig nicht möglich ist.

Auch darf es nicht Wunder nehmen, wenn Gesetzen, welche für eine Flüssigkeit ermittelt sind, von Beobachtungen an einer anderen Flüssigkeit widersprochen wird. Man weiss z. B., dass die beobachtete specifische Wärme bei vielen Flüssigkeiten mit wachsender Temperatur zunimmt, die zugeführte Wärme hat bei diesen Flüssigkeiten mehr und mehr innere, nicht in Temperaturerhöhung zum Vorschein kommende Arbeit zu leisten; bei Quecksilber aber nimmt diese Wärme mit wachsender Temperatur ab; das bedeutet, dass die vorbezeichnete innere Arbeit mit wachsender Temperatur immer geringer wird, vielleicht indem die Molekular- und Atomdissociation sehr rasch beendet wird (es sei daran erinnert, dass Hg-Dampf schon als einatomig, also nicht mehr dissociirbar angesehen wird).

Wir sprechen zunächst von der specifischen Wärme bei constantem Druck.

Die wichtigste Beziehung ist die zur Temperatur, für welche sie gelten soll, und man muss sagen, dass diese Beziehung eigentlich für keine Flüssigkeit mit wirklich hinreichender Sicherheit bekannt ist. Der Hauptmangel liegt darin, dass die wahre specifische Wärme als solche nicht bestimmt, sondern aus der sogenannten mittleren speci-

fischen Wärme errechnet wird. Hierzu wird eine mathematische Interpolationsformel, welche für diese mittlere specifische Wärme den Beobachtungen angepasst ist, verwendet. Ich habe schon Seite 16 gezeigt, zu wie verschiedenen Ergebnissen man für die wahre specifische Wärme gelangt, wenn man Interpolationsformeln verschiedener Art benutzt, selbst wenn diese Formeln die mittlere specifische Wärme gleich gut darstellen. Dieses ist so klar, dass hierüber kaum ein Wort zu verlieren sein sollte. Wenn z. B. die mittlere specifische Wärme, bestimmt zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen t_1/t_2, t_1/t_2', t_1/t_2'' u. s. f., wobei $t_2 > t_2' > t_2''$ u. s. f. sich als stetig wachsend findet, so kann die wahre specifische Wärme gleichwohl an verschiedenen Stellen abnehmen, ohne dass dieses in einer Interpolationsformel für die mittlere specifische Wärme zum Vorschein zu kommen braucht. In einer solchen Formel ist die Abnahme durch das überwiegende Anwachsen ausgeglichen; sie enthält nicht die etwaige Abnahme für gewisse Temperaturen und stellt dafür das Anwachsen für andere Temperaturen als unbedeutender vor, denn es thatsächlich ist. Dazu kommt die Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung, die sehr gross ist, wie aus der Unzahl von Correctionen, die man nach und nach einzuführen sich gezwungen gesehen hat, erhellt.

Das berühmteste Beispiel ist das der specifischen Wärme des Wassers, für welche nunmehr sehr viele Bestimmungen vorliegen [1]), wodurch aber gleichwohl ein abschliessendes Ergebniss noch nicht erzielt ist. Zuerst glaubte man, dass diese specifische Wärme mit wachsender Temperatur abnehme. Regnault's bekannte Bestimmungen führten dann zu dem Ergebniss, dass im Gegentheil eine beständige Zunahme stattfinde gemäss der Formel

$$c_p = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2,$$

wofür nach Bosscha's Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen einfacher zu setzen ist

$$c_p = 1 + 0{,}00022\,t.$$

Pfaundler und Plattner fanden ein viel bedeutenderes Ansteigen bis zu 10°, als selbst die Bosscha'sche Formel angiebt, ebenso Hirn, Jamin und Amaury, v. Münchhausen, Frl. Stamo, nach deren Untersuchung gar $c_p = 1 + 0{,}001255\,t$ sein sollte, Henrichsen, Baumgarten, Cerosa, der für höhere Temperaturen die grösste Variabilität ermittelte, nämlich $c_p = 1 + 0{,}0011\,t + 0{,}000006\,t^2$. Weitere Untersuchungen von Rowland, Velten, Dieterici, Bartoli und Stracciati führten dann zu dem Ergebniss, dass die Abhängigkeit von der Temperatur viel verwickelter ist als man früher annahm. Aus Rowland's Beobachtungen und seinen eigenen glaubte Dieterici

---

[1]) Wegen der Literatur sei auf die verschiedenen Lehrbücher für Physik verwiesen.

schliessen zu dürfen, dass die specifische Wärme von 0 bis 10° linear mit wachsender Temperatur abnimmt, von 10 bis 30° weiter abnimmt aber nicht nach einer linearen Function, sondern langsamer als die Temperatur wächst, über 30 sollte die specifische Wärme wieder anwachsen. Die Zahlen Dieterici's sind:

t °C.	c_p	t °C.	c_p	t °C.	
0	1,0000	40	0,9934	80	1,0182
10	0,9943	50	0,9995	90	1,0244
20	0,9893	60	1,0057	100	1,0306
30	0,9872	70	1,0120		

Die zwischen 0 und 30° stattfindende Abnahme giebt Regnault's Formel nicht wieder, dafür stellt sie auch das stärkere spätere Anwachsen nicht dar. Bartoli's und Stracciati's Versuche ergaben die Abnahme nur bis 20° etwa. Sie stellten ihre Beobachtungen bis 35° C. dar durch die Formel [1])

$$c_p = 1{,}006630 + 0{,}000593962\,t + 0{,}00000433865\,t^2 + 0{,}00000042552\,t^3 - 0{,}000000002819\,t^4,$$

woselbst als Einheit der Werth für 15° C. gilt. Ihre Formel ist complicirt genug. Eine Bestätigung für die Richtigkeit sehen sie in Folgendem. Berechnet man mit derselben die Werthe von c_p für unterkühltes Wasser, so findet man bis —10° mit c_p bei 0° als Einheit

$t =$	0°	—1	—2	—3	—4	—6	—8	—10
$c_p =$	1,0000	1,0006	1,0012	1,0018	1,0024	1,0036	1,0044	1,0059

also wesentlich proportional nach unten wachsende Zahlen. Nach Martinetti's unmittelbaren Bestimmungen soll für diese Temperaturen sein

$t =$	0°	—1	—2	—3	—4	—6	—8	—10
$c_p =$	1,0000	1,0005	1,0010	1,0015	1,0020	1,0031	1,0041	1,0051

in guter Uebereinstimmung mit den oben aus der Formel extrapolirten Zahlen. Demnach würde die specifische Wärme des Wassers mindestens von — 10° ab bis + 20° mit wachsender Temperatur ständig abnehmen.

Unter Zusammenfassung aller letztgenannten Ermittelungen hat Winkelmann die Formel abgeleitet [2])

$$c_p = 1 - 0{,}000684\,t + 0{,}00001092\,t^2.$$

[1]) Grätz, Physikalische Revue, Bd. I, S. 320.
[2]) l. c., S. 338.

Diese Formel ergiebt

t °C.	c_p	t °C.	c_p	t °C.	c_p
0	1,0000	40	0,9907	80	1,0164
10	0,9944	50	0,9939	90	1,0283
20	0,9910	60	0,9992	100	1,0424
30	0,9898	70	1,0069		

Zahlen, die noch stärker variabel sind als die Dieterici'schen. Das Minimum liegt bei 31°. Bei 60° etwa ist die specifische Wärme so gross wie bei 0°, sie nimmt also zwischen 0 und 31° langsamer ab als sie nachher anwächst. Unterhalb 0° würde sie mit fallender Temperatur stetig weiter wachsen; und zwar so bedeutend, dass sie bei — 10° grösser wäre als bei + 71°.

Das ist viel mehr, als Martinetti's Beobachtungen ergaben und wahrscheinlich ist das Geltungsbereich der Winkelmann'schen Formel nach unten nicht über — 5°, nach oben nicht über 60 bis 70° auszudehnen. Auffallend und sehr bemerkenswerth ist, dass das Minimum der specifischen Wärme, also auch das Minimum der inneren nicht kinetischen Arbeit auf dieselbe Temperatur fällt, für welche auch das Verhalten des Reibungscoëfficienten eine Umkehrung erfahren soll (vergl. S. 86).

Von einer anderen Berechnungsweise auf Grund thermodynamischer Erwägungen wird später die Rede sein.

Ständig abnehmen soll nach Winkelmann und Anderen die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur, worauf schon früher hingewiesen worden ist. Als Formel wird gegeben

$$c_p = 0{,}033266 - 0{,}0000092\,t.$$

Bei allen sonst noch untersuchten Flüssigkeiten — und ihre Zahl ist sehr gross — nimmt die specifische Wärme dagegen ständig zu, ohne innerhalb der betreffenden Temperaturintervalle irgend ein Minimum aufzuweisen, und fast immer soll es genügen, eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur anzunehmen. Das würde besagen, dass nur bei Quecksilber und Wasser innerhalb bekannter Temperaturintervalle die nicht kinetische innere Arbeit mit wachsender Temperatur zuerst abnimmt, um später, bei Wasser sicher, bei Quecksilber möglicher Weise, wieder zuzunehmen. Bei allen anderen Flüssigkeiten nimmt sie fortdauernd zu.

Ueber die specifische Wärme im kritischen Zustande habe ich bereits im ersten Bande gesprochen (S. 445 ff.), auch über die herrschende missverständliche Auffassung, wonach diese Wärme unendlich gross sein muss. De Heen hat einige Flüssigkeiten daraufhin untersucht. Er macht folgende Angaben:

Aether		Amylen		Aethylbromür	
t °C.	*c*	*t* °C.	*c*	*t* °C.	*c*
140	0,822	130	1,060	195	0,616
150	0,847	140	1,063	200	0,633
160	0,906	150	1,214	205	0,638
170	1,000	160	1,410	210	0,618
175	1,021	165	1,478	215	0,852
180	1,041	170	1,500	220	0,233
185	0,547	175	0,773	225	0,288
190	0,492	180	0,635	230	0,264
200	0,410	190	0,586	235/240	0,252
210	0,305	200	0,554	—	—
220/225	0,310	210	0,544	—	—
—	—	220	0,633	—	—
—	—	230/235	0,610	—	—

Die Maxima liegen in der Nähe von 180°, 165°, 215°. Als kritische Temperaturen werden angegeben [1])

Aether . . . . $t' =$ zwischen 188 und 196° C.
Amylen . . . . $t' =$ 201° C.
Aethylbromür . . $t' =$ 226° C.

Die kritischen Temperaturen sind sämmtlich höher als die Temperaturen, auf welche das Maximum der specifischen Wärme fällt. Das mag in der besonderen Versuchsanordnung und Berechnungsweise de Heen's begründet sein. Nichts jedoch deutet nur entfernt auf ein übermässiges Ansteigen beim kritischen Zustande hin, geschweige auf ein Unendlichwerden. Doch bedingt der Durchgang durch die kritische Temperatur zweifellos einen starken Abfall der specifischen Wärme. Nachher muss wieder ein Ansteigen stattfinden, das in den obigen Zahlen auch zu erkennen ist. Welche Bedeutung die specifische Wärme im kritischen Zustande überhaupt hat, und warum sie mit der gewöhnlich so genannten specifischen Wärme bei constantem Druck nicht gleichgestellt werden darf, ist in Band I, Seite 445 ff. auseinandergesetzt.

Es ist dann noch von Eilhard Wiedemann auf zweierlei aufmerksam gemacht [2]). Aus der Zusammenstellung [3])

---

[1]) Tabellenwerk von Landolt und Börnstein, bezw. Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 673 ff.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 2, S. 213.
[3]) Sie ist hier etwas erweitert.

$$c_p = (c_p)_0 + 2\alpha t$$

Substanz	Dampf		Flüssigkeit	
	$(c_p)_0$	α	$(c_p)_0$	α
Chloroform	0,1341	0,000 067 7	0,232 35	0,000 050 7
Schwefelkohlenstoff . . .	0,1315	0,000 096 3	0,235 23	0,000 081 5
Aethylbromid	0,1354	0,000 178 0	—	—
Aether	0,3725	0,000 426 8	0,529 01	0,000 295 8
Aceton	0,2984	0,000 386 9	0,506 4	0,000 396 5
Essigäther	0,2738	0,000 435 0	0,527 41	0,000 523 2
Benzin	0,2237	0,000 511 4	0,379 80	0,000 720 0
Aethylalkohol	—	—	0,5475	0,001 130
Terpentinöl	—	—	0,4106	0,000 619
Jodäthyl	—	—	0,1616	0,000 825
Cyanäthyl	—	—	0,5086	0,001 268
Chlorkohlenstoff	—	—	0,1980	0,000 091
Petrolen	—	—	0,4172	0,000 899

schliesst er erstens, dass Substanzen, welche in flüssigem Zustande eine grosse specifische Wärme haben, eine solche auch im gasförmigen besitzen, und zweitens, dass die Abhängigkeit von der Temperatur wenig durch den Aggregatzustand bedingt ist, und dass sie mit der Grösse der specifischen Wärme zunimmt. Beide Schlüsse werden durch die Angaben in der obigen Zusammenstellung ziemlich gut bestätigt.

de Heen [1]) glaubt den ersten Schluss allgemein fassen zu dürfen und stellt den Satz auf, dass die Differenz der specifischen Wärme im flüssigen und gasförmigen Zustande von der Temperatur unabhängig ist. Hierfür giebt er einen aus der Thermodynamik abgeleiteten Beweis. Abgesehen davon, dass der Satz durch die obigen Angaben nicht bewahrheitet wird, scheint mir auch der Beweis nicht einwandfrei zu sein. Bei der Wichtigkeit der Sache muss darauf eingegangen werden. Er denkt sich eine Flüssigkeit von 0°, verdampft von ihr einen Theil und bringt den Dampf auf t^0. Die zuzuführende Wärmemenge setzt er gleich $\varrho_0 + (c_p)_d t$, woselbst ϱ_0 die innere Verdampfungswärme bei 0° und $(c_p)_d$ die mittlere specifische Wärme des Dampfes zwischen 0° und t^0 ist. Dieselbe Flüssigkeit erwärmt er von 0° auf t^0 und verdampft nun den gleichen Theil. Für die entsprechende Wärmemenge nimmt er an $\varrho_t + (c_p)_f t$, und diese beiden Wärmemengen setzt er gleich; also

1) $$\varrho_0 + (c_p^l)_d t = \varrho_t + (c_p)_f t.$$

Aber diese Gleichung ist bekanntlich nur angenähert richtig. Indem er aber in derselben nach einer Theorie, auf die wir später

[1]) Theorie des liquides II, p. 45 ff.

noch zu sprechen kommen,

$$\varrho_t = \varrho_0 (1 - 1{,}333\, \beta t)$$

setzt, woselbst β der Ausdehnungscoëfficient des Dampfes ist, erhält er

$$(c_p)_f - (c_p)_d = 1{,}333\, \beta\, \varrho_0,$$

also von t unabhängig (falls β von t unabhängig ist). An der Hand von Formeln für c_p und folgender Werthe für ϱ_0 und β für die gleichen Substanzen

$\varrho_0 =$	62,44	82,79	—	86,48	131,63	—	109
$\beta =$	0,001107	0,001126	—	0,00151	0,001348	—	0,00117

giebt er folgende Vergleichung zwischen den beobachteten und den nach obiger Formel berechneten Werthen für $(c_p)_f - (c_p)_d$

$(c_p)_f - (c_p)_d$	beobachtet	0,112	0,139	—	0,197	0,243	—	0,191
	berechnet	0,092	0,129	—	0,174	0,237	—	0,170

Die berechneten Werthe sind zwar sämmtlich kleiner als die beobachteten, gleichwohl wäre die Uebereinstimmung eine sehr gute. Indessen hat de Heen bei den als beobachtet angegebenen Zahlen von vornherein die Abhängigkeit von der Temperatur ausser Acht gelassen, die Gleichung gilt also nur für 0°. Sie ist aber auch nach dieser Beschränkung interessant genug, wenngleich ihre Ableitung aus der Thermodynamik als ungenau bezeichnet werden muss. In Wahrheit hat man

Chloroform	$(c_p)_f - (c_p)_d$	$= 0{,}0982 - 0{,}0000340\, t$
Schwefelkohlenstoff. .	„	$= 0{,}1037 - 0{,}0000296\, t$
Aether	„	$= 0{,}1565 - 0{,}0002620\, t$
Aceton	„	$= 0{,}2080 + 0{,}0000192\, t$
Essigäther	„	$= 0{,}2536 + 0{,}0001764\, t$
Benzin	„	$= 0{,}1561 + 0{,}0004172\, t.$

Irgend ein Gesetz lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, die Differenzen der Temperaturglieder sind bald positiv, bald negativ und im Uebrigen von derselben Grössenordnung wie die Temperaturglieder selbst, also keineswegs zu vernachlässigen. Uebrigens sind die zuletzt angegebenen Werthe für den constanten Theil der Differenzen fast durchgängig kleiner, als die nach de Heen's Formel berechneten. Man wäre versucht, de Heen's Formel, welche, wie oben angegeben, nur für 0° verificirt ist, da ja diese Temperatur ganz willkürlich ist, zu verallgemeinern und zu setzen:

$$2)\qquad (c_p)_f - (c_p)_d = 1{,}333\, \beta \varrho\,,$$

wo nun ϱ für irgend eine Temperatur gelten würde. Es ist nun für:

Chloroform . . . . $r = 67{,}0 - 0{,}08519 t - 0{,}0001444 t^2$

Schwefelkohlenstoff . $r = 89{,}5 - 0{,}0653 t - 0{,}001097 6 t^2 + 0{,}000003524 t^3$

Aether . . . . . $r = 93{,}5 - 0{,}1082\,t - 0{,}0005033\,t^2$

Aceton . . . . . $r = 139{,}9 - 0{,}27287\,t + 0{,}0001571\,t^2$

Formeln, von denen wenigstens die drei ersten anscheinend zu Gunsten der Verallgemeinerung sprechen.

Diejenige Formel der Thermodynamik, welche die specifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit enthält, ist die unter 23_3) auf S. 428 des ersten Bandes meines Buches gegebene:

$$3) \qquad c_f - c_d = -\vartheta \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta}.$$

Vielleicht hat de Heen auch an diese Formel gedacht. Aber diese specifischen Wärmen gelten nicht für constanten Druck, sondern im Gegentheil für variablen Druck (und variable Dichte), da der Dampf gesättigt zu halten ist. Ferner kann man die Gleichung, selbst wenn man $c_f - c_d$ als constant ansieht, nicht auf die de Heen'sche Form bringen.

Beim Uebergange vom flüssigen zum gasförmigen Zustande verkleinert sich, wie wir sahen, die specifische Wärme, wenigstens zunächst. Gleiches findet statt beim Uebergang zum starren Zustande, so haben wir [1]):

Substanz	Specifische Wärme	
	fest	flüssig
Brom	0,084 32	0,105 13
Quecksilber	0,031 36	0,033 32
Wasser	0,489	1,000
Zinn	0,056 2	0,063 7
Blei	0,031 4	0,040 2
Benzol	0,319	0,321 7
Naphtalin	0,399 2	0,482 4
Thymol	0,462 4	0,566 5

Hierzu ist noch zu bemerken, dass die specifische Wärme der starren Substanzen mit der Temperatur wächst, beim Uebergang in den flüssigen Zustand haben diese Substanzen also schon die grösste specifische Wärme. Demnach geschieht dieser Uebergang anders als der der Flüssigkeiten in den dampfförmigen Zustand. Freilich sind diese Uebergänge physikalisch auch nicht mit einander zu vergleichen.

Endlich ist noch zu bemerken, dass für erhebliche Temperaturintervalle nach Hirn eine einfache Darstellung nicht mehr genügt.

[1]) Müller, Lehrbuch der Physik 1896, Bd. 2, S. 588.

Seine Formeln, aus Versuchen bis zu 160° abgeleitet, enthalten Glieder bis zur dritten Potenz der Temperatur, davon sind in allen von ihm untersuchten Flüssigkeiten — Alkohol, Aether, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl — die Coëfficienten der ersten und dritten Potenz positiv, dagegen findet sich der Coëfficient der zweiten Potenz stets negativ, was wohl kein Zufall sein wird und darauf schliessen liesse, dass für c_p als Function von t eine besondere Darstellung existirt, die, nach Potenzen von t entwickelt, wie etwa die Function $\frac{1}{a + bt}$, Glieder mit alternirendem Zeichen ergiebt.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Flüssigkeiten vom Druck sind unmittelbare Untersuchungen nicht bekannt (höchstens kommen die eben genannten von Hirn in Frage und die vorerwähnten von de Heen). Indessen hat G. Tammann versucht, diese Abhängigkeit rechnerisch zu ermitteln[1]). Nach Gleichung 68) auf S. 88 des ersten Bandes dieses Werkes ist

$$4)\qquad \frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}\right)_p.$$

Kann man die Grösse rechts für constante Temperatur als Function von p darstellen, so giebt die Integration c_p als Function von p, deren Factoren dann noch Functionen von ϑ sein können und werden. Es ist dasselbe Verfahren, das nach Bd. I, S. 461, Wittkowski zur Lösung der entsprechenden Aufgabe für Gase eingeschlagen hat. Tammann berechnet für Wasser aus den Beobachtungen Amagat's (S. 34) für v als Function von ϑ bei den verschiedenen Drucken bis 1000 Atmosphären quadratische Formeln $A + a\vartheta + b\vartheta^2$, es ist dann $\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2} = 2b$ und dieses $2b$ stellt er hierauf als Function des Druckes dar. Er findet, dass diese Function immer linear angenommen werden kann, also $2b = f + gp$; die Factoren f und g sind dann wiederum Functionen der Temperatur. So ergiebt sich ihm

$$\begin{aligned} \text{für } 5^0:&\quad c_p = c_1' - (979p - 0{,}303p^2)\,10^{-7},\\ \text{„ } 20^0:&\quad c_p = c_1'' - (620p - 0{,}170p^2)\,10^{-7},\\ \text{„ } 50^0:&\quad c_p = c_1''' - (522p - 0{,}154p^2)\,10^{-7}. \end{aligned}$$

Die c_1 bedeuten die specifische Wärme bei Atmosphärendruck und der jeweiligen Temperatur. Die Factoren werden mit wachsender Temperatur stetig kleiner, jedoch jedenfalls nicht proportional einer linearen Function. Zunächst fällt die specifische Wärme mit wachsendem Druck und erreicht ein Minimum bei 1600, 1820, 1792 Atmosphären, dann steigt sie. Wie weit man die Gleichungen fortsetzen darf, lässt sich nicht sagen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 18, S. 629 ff.

Gäbe es ein Temperaturintervall, für welches v als lineare Function der Temperatur sich darstellen liesse, so müsste $\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0$ und c_p unabhängig vom Drucke sein. Ferner ist bei allen Flüssigkeiten, die ein Dichtemaximum haben, für die Temperatur dieses Maximums $\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}$ positiv, also $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ negativ, woraus folgt, dass für die Drucke der Dichtemaxima c_p stetig fällt. Bei den Dichteminimis dagegen wäre $\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}$ negativ und $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ positiv, für die zugehörigen Drucke würde c_p stetig wachsen.

Die zunächst eintretende Abnahme von c_p mit wachsendem p lässt sich mit den Zustandsgleichungen von **van der Waals** und **Clausius** ganz gut vereinigen, denn nach **van der Waals'** Gleichung wäre

$$5)\quad J\frac{\partial c_p}{\partial p} = \vartheta \frac{2Rc(v-3b)}{v^4\left(p - \frac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)^2} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

$$= \vartheta \frac{Rc(v-3b)}{v^4\left(p - \frac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)^2} \frac{R}{\left(p - \frac{Rc(v-2b)}{v^3}\right)}.$$

Soll c_p zuerst abnehmen, so muss $v < 3b$ sein, d. h. kleiner als das kritische Volumen (Bd. I, S. 418), was ja von vornherein feststeht. Aber freilich müsste danach die specifische Wärme der Flüssigkeiten oberhalb desjenigen Punktes, für den das Dichtemaximum eintritt, immer mit wachsendem Druck abnehmen, was den **Tammann**'schen Berechnungen für Wasser nicht entspricht. Die **Clausius**'sche Gleichung führt zu einer sehr complicirten Beziehung, nämlich es ist

$$6)\; J\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{\frac{2R^2c}{(v-b)(v+\beta)^2} - \frac{4R^2c}{(v+\beta)^3} + p^2}{\left[\left(p\vartheta + \frac{Rc}{(v+\beta)^2}\right)\frac{1}{v-b} - \frac{2Rc}{(v+\beta)^3}\right]^2} \frac{\vartheta}{v-b}$$

$$- \frac{2cN^{-1}\vartheta}{\vartheta^2(v-b)(v+\beta)^3}\left\{\vartheta \frac{3b+2\beta-v}{v+\beta}\left(\frac{1}{v-b} + \frac{c}{v^2(v+\beta)^2}\right)^2\right.$$

$$\left. - \left(2 - \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

woselbst (Bd. I, S. 407)

$$N = \left(\frac{1}{v-b} + \frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)^2$$

ist. Das Glied rechts in der ersten Zeile ist, abgesehen vom Zeichen, positiv. Da jedoch unterhalb des kritischen Zustandes $v < 3b + 2\beta$ ist, so ist im Factor $\{\ \}$ das erste Glied positiv, ebenfalls ist stets das zweite Glied positiv, somit kann dieser Factor beliebig positiv oder negativ sein. Schon deshalb präjudicirt die Clausius'sche Gleichung nichts, es kann c_p mit wachsendem p zunehmen oder abnehmen.

Was die Beziehung zur chemischen Constitution anbetrifft, so hat Reis[1]) die sogenannte Molekularwärme untersucht, d. h. die Grösse $c_p' = m c_p$. Er berechnete die mittleren Werthe $\overline{c_p'}$ von c_p' zwischen 20° und dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit und fand so, dass in der Reihe der Alkohole die Zunahme um ein CH_2 einer Zunahme der $\overline{c_p'}$ um durchschnittlich den gleichen Betrag entsprach, ebenso für die Reihe der organischen Säuren für die gleiche Zunahme um je ein CH_2, jedoch von anderer Höhe. Eine CH_2-Molekel würde also für alle Alkohole und alle Säuren den nämlichen thermischen Werth haben, wenn auch in den Alkoholen einen anderen als in den Säuren. Entsprechendes gilt für Aldehyde, bei denen die Zunahme für ein CH_2 näher derjenigen bei den Säuren steht als bei den Alkoholen. Sodann bei organischen Chloriden und aromatischen Verbindungen, die wieder den Aldehyden nahe stehen. Isomere Verbindungen haben nahezu gleiche Molekularwärmen, ebenso entsprechende Halogene. Die umstehende Zusammenstellung dient zur Klarstellung.

Die $\Delta \overline{c_p'}$ geben die Differenzen. Man sieht, dass die Beobachtungen den obigen Feststellungen ziemlich gut entsprechen, dass jedoch auch erhebliche Ausnahmen von der Regel vorhanden sind, namentlich in der Reihe der isomeren Verbindungen, so dass auch in ihnen dem CH_2 nicht immer gleiche thermische Bedeutung zuzuschreiben sein würde. Zu entsprechenden Ergebnissen ist de Heen gelangt, dessen Untersuchungen jedoch später nach anderer Richtung zu discutiren sind.

Schiff hat dagegen ermittelt[2]), dass „Isomerie und Molekulargewicht auf die Grösse der specifischen Wärme ohne Einfluss zu sein scheinen". Dagegen lässt sich „der Gang der specifischen Wärme (mit der Temperatur) in einer jeden homologen Reihe oder Gruppe zusammengehöriger Verbindungen durch eine einzige gerade Linie oder durch eine Anzahl paralleler gerader Linien darstellen". Eine Zusammenstellung der die letztere wichtige Behauptung stützenden Beobachtungsergebnisse findet der Leser in der unten citirten Abhandlung des genannten Forschers, hier sei nur Folgendes erwähnt. Stellt man c_p dar durch

$$c_p = a + bt,$$

so ist c_p z. B. für alle Fettsäuren ($C_n H_{2n} O_2$) gleich, nämlich $c_p = 0{,}4416 + 0{,}00088\,t$. Bei den Chloracetaten, Dichloracetaten und Trichlor-

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 13, S. 447.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1, S. 388.

Substanz	Formel	c'_p	$\Delta c'_p$
1. Alkohole.			
Methylalkohol	CH_4O	20,0	9,3
Aethylalkohol	C_2H_6O	30,3	10,2
Propylalkohol	C_3H_8O	40,5	10,4
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	50,9	9,6
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	60,5	3 × 9,0
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	87,5	
2. Säuren.			
Ameisensäure	CH_2O_2	24,2	7,4
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	31,6	2 × 7,9
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	47,4	0
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	47,6	8,4
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	56,0	9,6
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	65,6	
3. Aldehyde.			
Propylaldehyd	C_3H_6O	32,6	2 × 7,5
Valeral	$C_5H_{10}O$	47,7	2 × 7,6
Oenanthol	$C_{17}H_{14}O$	62,9	
4. Chloride.			
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	27,9	6,7
Propionylchlorid	C_3H_5OCl	34,6	7,6
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	42,2	8,2
Valeralchlorid	C_5H_9OCl	50,4	
5. Aromatische Substanzen.			
Benzol	C_6H_6	33,6	7,5
Toluol	C_7H_8	41,8	7,5
Aethylbenzol	C_8H_{10}	48,8	8,0
Mesitylen	C_9H_{12}	56,8	
6. Isomere Verbindungen.			
Propylaldehyd	C_3H_6O	32,6	0
Aceton	C_3H_6O	32,6	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	47,4	0,2
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	47,6	
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	49,8	6,2
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	56,0	
Allylalkohol	C_3H_6O	38,1	5,5
Propylaldehyd	C_3H_6O	32,6	
7. Halogene.			
Propylchlorid	C_3H_7Cl	31,6	0,7
Propylbromid	C_3H_7Br	32,3	2,0
Propyljodid	C_3H_7J	34,3	
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	38,4	1,2
Brombenzol	C_6H_5Br	39,6	

acetaten des Methyls, Aethyls, Propyls und Allyls ist wenigstens die Grösse b allen gemeinschaftlich ($b = 0{,}000\,38$), während die Grösse a für sie verschieden ist, ebenso bei den Succinaten ($b = 0{,}000\,66$), Benzoaten ($b = 0{,}000\,75$), Oxalaten ($b = 0{,}000\,66$, wie bei den Succinaten), Fettsäuren ($b = 0{,}001\,418$, für Ameisensäure dagegen $b = 1/2 \times 0{,}001\,418$), aromatischen Verbindungen ($b = 0{,}001\,043$) u. s. f.

Auf einen Widerspruch zwischen den Beobachtungen von Schiff und gewissen Folgerungen aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung für den kritischen Zustand macht Winkelmann aufmerksam[1]). Da jedoch, wie wir wissen, die genannte Gleichung die Verhältnisse im kritischen Zustande nicht hinreichend darstellt, können die Beobachtungen gleichwohl zutreffend sein.

Neben der specifischen Wärme bei constantem Druck käme die bei constantem Volumen, c_v, in Frage. Aber hierüber ist experimentell unmittelbar so gut wie nichts ermittelt. In nicht zu hohen Temperaturen kann man $c_p = c_v$ ansetzen. Bei Flüssigkeiten, welche ein Dichtemaximum haben, muss für die betreffende Temperatur $c_p = c_v$ sein. Nach Gleichung 61) auf S. 87 des ersten Bandes dieses Werkes haben wir

$$7)\qquad c_p - c_v = \frac{\vartheta}{J}\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Da $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ nicht unendlich wird, haben wir für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ auch $c_p = c_v$. Bei Wasser wären hiernach unter Atmosphärendruck bei 4° C. die specifischen Wärmen einander gleich. Setzt man

$$8)\qquad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta},$$

so wird auch

$$9)\qquad c_p - c_v = -\frac{\vartheta}{J}\,\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}.$$

Das Zeichen von $c_p - c_v$ hängt also nur ab von dem Zeichen von $\frac{\partial v}{\partial p}$, welches negativ ist, so dass $c_p - c_v$ positiv sein muss, was auch selbstverständlich ist. Ferner nimmt nach Versuchen von Amagat und vielen Anderen $\frac{\partial v}{\partial p}$ mit wachsender Temperatur bei Wasser bis zu 60° C. etwa stetig ab, um dann wieder anzuwachsen (S. 34), dar-

[1]) Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 357 f.

aus folgt, dass $c_p - c_v$ von 4^0 bis zu 60^0 etwa unter allen Umständen zunehmen muss. Unter 4^0 könnte es abnehmen, ebenso über 60^0, das erstere, weil $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ abnimmt, das zweite, weil $\frac{\partial v}{\partial p}$ zunimmt. Bei Flüssigkeiten, die kein Minimum der Compressibilität haben, lässt sich nichts voraussagen. Nun sind bei Wasser c_p und c_v gleich bei 4^0, da ferner c_p fällt bis zu Temperaturen in der Nähe von 31^0 oder 30^0, so muss auch c_v fallen, und zwar stärker als c_p, weil $c_p - c_v$ immer positiv bleiben muss. Ueber 30^0 hinaus steigt c_p, c_v kann ebenfalls steigen oder weiter fallen.

Dieterici[1]) hat diese Verhältnisse für Wasser zahlenmässig näher untersucht. Mit Hülfe der bekannten Angaben für Ausdehnung und Compression hat er die in Gleichung 9) rechts stehende Grösse für verschiedene Temperaturen berechnet; sie stellt die Arbeit bei der Ausdehnung des Wassers in Folge Temperaturerhöhung dar. Er findet diese Grösse $\delta = c_p - c_v$ sehr klein bei 0^0 C. (0,0004 Gramm-Calorien), selbstverständlich gleich Null bei 4^0, hierauf erst langsam, dann immer rascher ansteigend bis zu 100^0, wo sie 0,12 Grammcal. erreicht. Setzt man nun $c_p = c_v + \delta$, so geben die calorimetrischen Ermittelungen für die specifische Wärme nicht sowohl c_p, als vielmehr $c_v + \delta$ und da man δ für die verschiedenen Temperaturen kennt, so vermag man auf diese Weise c_v zu berechnen. Dieterici findet auf diese Weise, dass c_v für Wasser von 0^0 ab mindestens bis zu 100^0 und höchst wahrscheinlich bis zu noch viel höheren Temperaturen ständig abnimmt. Die Schlussformel, die er giebt, lautet:

$$c_v = 0{,}9996\,(1 - 0{,}00062\,t - 0{,}0000042\,t^2),$$

c_p bei 0^0 gleich 1 gesetzt. Hiernach hätten wir für die specifischen Wärmen und das Verhalten der specifischen Wärmen mit den S. 139 nach Dieterici gegebenen Zahlen für c_p

t =	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0	100^0
c_p =	1,0000	0,9944	0,9907	0,9992	1,0164	1,0424
c_v =	0,9996	0,9855	0,9681	0,9573	0,9248	0,8957
k =	1,00	1,01	1,02	1,04	1,10	1,16

Die für k angegebenen Zahlen stimmen ungefähr mit den S. 30 mitgetheilten. In gleicher Weise berechnet, ergiebt sich[2]) für

Quecksilber:

bei 0^0: $c_p = 0{,}03332$, $c_v = 0{,}02924$, $k = 1{,}14$.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 57, S. 333 ff.

[2]) Müller, Lehrbuch der Physik, Bd. II (1896), S. 595 f.

Aethyläther:

bei 0°:	$c_p = 0,5290$,	$c_v = 0,3583$,	$k = 1,48$,
„ 14°:	$c_p = 0,5373$,	$c_v = 0,3722$,	$k = 1,44$.

Aethylalkohol:

bei 7,3°:	$c_p = 0,5643$,	$c_v = 0,4456$,	$k = 1,27$,
„ 13,1°:	$c_p = 0,5781$,	$c_v = 0,4646$,	$k = 1,24$,
„ 25°:	$c_p = 0,6130$,	$c_v = 0,5180$,	$k = 1,18$.

Schwefelwasserstoff:

bei 25°:	$c_p = 0,244$,	$c_v = 0,160$,	$k = 1,52$.

Chloroform:

bei 25°:	$c_p = 0,234$,	$c_v = 0,159$,	$k = 1,47$.

Bei Aether und Alkohol würde c_v umgekehrt wie bei Wasser mit wachsender Temperatur steigen, dagegen würde k fallen. Namentlich letzteres ist sehr unwahrscheinlich, denn im kritischen Zustande ist k jedenfalls sehr gross. Die Daten sind sehr unsicher.

Die Arbeit δ, um die es sich hier gehandelt hat, ist bedingt durch die bei einer Temperaturänderung auftretende Volumenänderung. Comprimirt man andererseits eine Flüssigkeit, so muss ebenfalls eine Temperaturänderung eintreten. Wir haben [Bd. I, S. 77, Gleichung 18)]

$$10_1)\qquad dQ = c_p d\vartheta + \gamma_\vartheta dp,$$

also nach Gleichung 59), S. 86 von Bd. I

$$10_2)\qquad dQ = c_p d\vartheta - \frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p dp.$$

Geschieht die Compression adiabatisch, so wird hiernach die durch eine Druckerhöhung (dp) bedingte Temperaturerhöhung $(d\vartheta)$ gleich [vergl. auch Gleichung 51) auf S. 93 von Bd. I]

$$11)\qquad (d\vartheta) = \frac{\vartheta}{J c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p (dp).$$

Bei Wasser ist unter 4° das $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ negativ, also auch $(d\vartheta)$ negativ; unter 4° soll durch Druckerhöhung Abkühlung eintreten, über 4° wird $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ positiv, also kommt Erwärmung zum Vorschein. Versuche Joule's lassen die Formel prüfen. Man hat für Wasser:

$\vartheta - 273$ °C.	(dp) Atm.	$(d\vartheta)$ beobachtet °C.	$(d\vartheta)$ berechnet °C.
1,2	24,34	— 0,008	— 0,007
5	24,34	+ 0,004	+ 0,003
11.7	24,34	+ 0,021	+ 0,019
18,4	24,34	+ 0,031	+ 0,036
30	24,34	+ 0,054	+ 0,055
31,4	14,64	+ 0,039	+ 0,034
40,4	14,64	+ 0,045	+ 0,043

Die Erfahrung ist mit den Ergebnissen der Theorie in auffallend genauer Uebereinstimmung. Andere Bestätigungen der Theorie rühren von Drecker her.

Endlich ist auch zu erwähnen, dass de Heen[1]) eine Gleichung angegeben hat, um aus der specifischen Wärme bei constantem Druck die innere molekulare Arbeit (also die Gesammtarbeit der zugeführten Wärme ausschliesslich der kinetischen Arbeit) zu berechnen. Indem er sich auf das später noch zu discutirende Gesetz von Dulong und Petit und ferner auf die Woestyn'sche Regel stützt, dass die Molekularwärme sich gleichmässig auf die Atome der Molekeln vertheilt, und auf die Clausius'sche Ansicht, wonach die wahre Wärmecapacität für alle Atome gleich gross sein soll, berechnet er zunächst als Atomwärme bei constantem Volumen für Wasserstoff, welcher zweiatomig ist, aus der Molekularwärme 4,83, die Hälfte also 2,4. Bedeutet n die Zahl der Atome in einer Molekel, so wird also bei Gasen, die sich wie Wasserstoff verhalten, die Molekularwärme bei constantem Volumen sein $2{,}4\,n$. Da nun die molekulare Arbeit der Ausdehnung einer Molekel $m(c_p - c_v)$ ist, so haben wir für diese Arbeit

$$12)\qquad m\delta = \delta' = m c_p - 2{,}4\,n.$$

Diese Formel nun wendet de Heen auch auf Flüssigkeiten an. Welche Bedeutung der Formel eigentlich für verschiedene Temperaturen zukommt, wird nicht gesagt. Er berechnet δ' zwischen 10° und 15° für Reihen von Substanzen und findet, dass analoge Verbindungen durchschnittlich gleiche molekulare Arbeit aufweisen. Indessen schwankt δ' für die Alkohole zwischen 8,4 und 14,3, für Formiate zwischen 9,8 und 12,2, für Chloride zwischen 20,3 und 26,2. Nach Ostwald[2]) soll dieses de Heen'sche Gesetz sehr einzuschränken sein, einerseits, weil es für Substanzen geringe molekulare

[1]) Physique comparé II, p. 122.
[2]) Stöchiometrie 1891, S. 587.

Arbeiten liefert, bei denen man nach ihrem chemischen Verhalten bedeutende solche Arbeiten erwarten sollte, und wiederum bei anderen grosse Arbeiten, die nur geringe haben sollten. Ausserdem soll die de Heen'sche Regel nach Berechnungen von Bartoli und Stracciati für gesättigte Kohlenwasserstoffe negative Werthe für δ' ergeben. Der Sinn ist wohl der, dass hiernach die Grösse $m c_p - 2{,}4\, n$ bei Flüssigkeiten nicht die molekulare Arbeit giebt, sondern bald mehr, bald weniger als diese molekulare Arbeit, und dem wird man zuzustimmen haben.

62. Verdampfung und Erstarren der Flüssigkeiten.

Die Thermodynamik der Verdampfung ist bereits im ersten Bande, Abschnitt 50 behandelt. Auch experimentelle Angaben finden sich daselbst. Hier ist das dort Gegebene, wie in Aussicht gestellt, zu vervollständigen und zu verallgemeinern.

Die Verdampfung findet anscheinend unter allen Temperaturen statt, Herr Ulrich Dühring hat, worauf noch zurückzukommen sein wird, eine Verdampfungsgrenze angenommen, die für Wasser bei — 100° C. liegen würde; nach der kinetischen Theorie der Substanzen wäre eine solche jedoch erst im absoluten Nullpunkt der Temperatur zu suchen. Denn erst wenn alle Bewegung der Molekeln ein Ende hat, werden diese Molekeln die Substanz an der Oberfläche auch nicht verlassen, und auf diesem Sichentfernen der Molekeln an der Oberfläche beruht nach der genannten Theorie die Verdampfung. Praktisch freilich wird man eine Verdampfungsgrenze viel früher, und zwar je nach der Substanz in höherer oder niederer Temperatur, ansetzen können. So verdampft bei 0° C. Quecksilber so wenig, dass seine Spannung nach Hertz kaum ein Tausendtheil Millimeter erreicht, während Wasser bei dieser Temperatur noch eine Spannung von 4,6 mm besitzt. Hiernach würden Flüssigkeiten zu sieden aufhören streng genommen erst bei $\vartheta = 0$; der Siedetemperatur $\vartheta = 0$ würde die Dampfspannung $p = 0$ angehören, praktisch kann man mit U. Dühring auch bei $\vartheta = 173$ schon $p = 0$ setzen.

Jeder Siedetemperatur gehört eine Spannung zu, also auch jedem Druck eine Siedetemperatur, und die Spannungscurven setzen die Beziehung zwischen diesen Grössen fest. Jene Dampfspannungscurven resultiren aus der Beziehung, wonach die thermodynamischen Potentiale einer Flüssigkeit und ihres Dampfes einander gleich sind (Bd. I, S. 423). Indessen ist dabei stets vorausgesetzt, dass, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, die Flüssigkeit nur unter dem Druck ihres Dampfes steht, ein fremdes Gas (z. B. Luft) also darüber nicht lagert. Ist ein solches Gas noch vorhanden, so bewirkt es eine Druckvermehrung und dadurch wird die Verdampfung geändert. Ausserdem treten zwischen den Molekeln des Gases und

denen der Flüssigkeit Wechselwirkungen ein (analog denen zwischen den Molekeln eines Gases oder einer Gasmischung), wodurch gleichfalls in dem Verdampfungsvorgang Aenderungen bewirkt werden. Den Einfluss der Druckvermehrung können wir aus thermodynamischen Betrachtungen rechnerisch ermitteln [1]).

Eine Flüssigkeit sei nach unten von einem Stempel, nach oben von einer Membran begrenzt, welche sie selbst gar nicht, wohl aber ihren Dampf durchlässt. Ueber dieser Membran befinde sich ebenfalls ein Stempel. Die Stempel müssen selbstverständlich reibungslos gehen. Der Druck auf die Flüssigkeit sei P, der Dampfdruck p, die Temperatur von Dampf und Flüssigkeit ϑ. Wir steigern die Temperatur von ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$, der Druck auf den Dampf soll dann von p auf $p + dp$ erhöht werden, derartig, dass dabei von der Flüssigkeit nichts verdampft; letztere dehnt sich dann nach unten vom Volumen v_2 auf $v_2 + dv_2$ aus und leistet eine Arbeit $+ P dv_2$. Jetzt verdampfen wir alle Flüssigkeit bei der Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ und unter Constanthaltung des Druckes über dem Dampf. Ist v_1 das Volumen des Dampfes bei einer Temperatur ϑ und $v_1 + dv_1$ das bei einer Temperatur $\vartheta + d\vartheta$, so haben wir hier noch als Arbeit an den Stempeln $- P(v_2 + dv_2) + (p + dp)(v_1 + dv_1)$. Wir erniedrigen die Temperatur auf ϑ, $v_1 + dv_1$ geht dann auf v_1 zurück und $p + dp$ auf p, so dass die Arbeit wird $- p dv_1$. Jetzt machen wir die Membran für die Flüssigkeit durchlässig, für den Dampf undurchlässig, entziehen dem Dampf unter Constanthaltung des Druckes p und der Temperatur ϑ so viel Wärme, dass er sich ganz verflüssigt und in die Abtheilung, wo der Druck P herrscht, geht; die Arbeit ist dann $P v_2 - p v_1$. Damit ist der Process beendet, der offenbar reversibel ist. Im Ganzen ist sonach bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung eine Arbeit $v_1 dp$ geleistet und eine Wärmemenge r abgegeben. Nach dem Carnot'schen Satz haben wir

$$v_1 dp = \frac{Jr}{\vartheta} d\vartheta.$$

Die Grösse r ist aber nichts anderes als die latente Verdampfungswärme bei der Temperatur ϑ; da bei der Verflüssigung des Dampfes P constant gehalten wurde, so haben wir

$$1) \qquad \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P = \frac{Jr}{v_1},$$

somit nach Gleichung 28) auf Seite 429 des ersten Bandes

$$1_2) \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)'.$$

[1]) Lewis, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 38 (1901), S. 208. Ich habe den Beweis möglichst zu verbessern gesucht; er ist aber, wie der Leser bemerken wird, unsicher genug.

Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)'$ bedeutet, dass die Differentiation gemäss der Spannungsformel zu erfolgen hat, also die Spannungszunahme ∂p sein soll, wenn ϑ um $\partial \vartheta$ zunimmt und der Dampf dabei gesättigt bleibt. Nun ist allgemein

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P d\vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta dP.$$

Aendern wir aber bei constanter Temperatur den Druck auf die Flüssigkeit, so ändert sich der Dampfdruck entsprechend, falls der Dampf immer gesättigt erhalten wird, somit wird $\partial p = dP$ und wir haben

2) $$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P d\vartheta = \left[1 - \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta\right] dP,$$

oder, da in diesem Falle

$$\frac{dP}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)'$$

ist,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_P = \left[1 - \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta\right] \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)',$$

wonach wird

3) $$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_\vartheta = \frac{v_2}{v_1}.$$

Diese Gleichung stammt von Poynting her und giebt die Spannungszunahme ∂p für eine äussere Druckzunahme ∂P, während die Temperatur constant und der Dampf gesättigt erhalten wird.

In genügendem Abstande von der kritischen Temperatur ist v_2 sehr klein gegen v_1, also auch der Einfluss äusserer Druckvermehrung auf die Dampfspannung nur geringfügig, je mehr man sich aber der kritischen Temperatur nähert, desto mehr wird $v_2 = v_1$ und zuletzt ändert sich die Dampfspannung wie der äussere Druck.

Thomson bereits hat geschlossen (Bd. 1, S. 452), dass über einer concaven Flüssigkeitsoberfläche, in Folge des Capillardruckes, ein geringerer Dampfdruck herrschen muss als über einer ebenen und umgekehrt über einer convexen ein höherer. Wir haben in diesen Fällen (S. 67)

$$dP = \mp (H) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

wenn R_1, R_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche sind, somit nach 3)

4) $$dp = \mp \frac{v_2}{v_1} (H) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

was eben der Thomson'schen Gleichung entspricht und durch die Erfahrung vielfach Bestätigung gefunden hat. Die Gleichung 3) hat aber, wie bemerkt, allgemeinere Bedeutung, indem sie überhaupt sich auf äussere Druckvermehrung etwa durch über der Flüssigkeit vorhandene Gase bezieht.

Dem zweiten Einfluss solcher Gase Rechnung zu tragen sind wir nicht in der Lage, weil die molekularen Wirkungen nicht hinlänglich bekannt sind. Er ist von Regnault und Anderen festgestellt worden. Regnault fand die Spannkraft in Gasen immer kleiner als im Vacuum. Die von ihm beobachteten Differenzen bei Wasser, wenn es einmal im Vacuum, dann in einer Atmosphäre von Stickgas verdampfte, schwanken im Temperaturintervall 0° bis 32° C. zwischen etwa 0,2 und 0,8 mm, sind aber nach der Temperatur ziemlich regellos vertheilt. Grössere Differenzen ergaben noch flüchtigere Flüssigkeiten, z. B. Aether solche bis 36 mm bei 29° [1]). Galitzin bestätigte Regnault's Ermittelungen und zugleich das Anwachsen der Dampfspannung bei Zunahme des äusseren Druckes.

Der Zusammenhang zwischen der Spannung und der Siedetemperatur scheint in sehr hohem Maasse durch die Natur der betreffenden Substanz bedingt zu sein. Sind doch die Siedetemperaturen der verschiedenen Elemente unter normalem Druck so abweichend von einander, dass sie sich über ein Intervall von mehr als 2000° erstrecken. In der That sind bis jetzt allgemein gültige Gesetze nicht gefunden; eine Reihe von Regeln, welche in beschränkten Gebieten und bis zu einem gewissen Grade von Genauigkeit ausreichend sind, hat man jedoch allmählich ermittelt.

Es ist zunächst von denjenigen Formeln zu sprechen, welche auf Grund thermodynamischer Betrachtungen abgeleitet werden. Wir gehen von der Gleichung 24_2) auf Seite 429 des ersten Bandes aus, indem wir setzen

5) $$Jr - p\,(v_1 - v_2) = J\varrho.$$

ϱ bedeutet die innere Verdampfungswärme, und es ist

6) $$J\varrho = U_1 - U_2.$$

Für zwei Temperaturen ϑ' und ϑ'', für welche wir die betreffenden Grössen mit Accenten versehen, ist

7) $$J\,(\varrho'' - \varrho') = U_1'' - U_1' - (U_2'' - U_2').$$

Indem wir den Dampf als noch hinreichend weit vom kritischen Zustande annehmen, können wir nach Gleichung 38) auf Seite 193 des ersten Bandes setzen

8) $$U_1'' - U_1' = Jc_{v_1}\,(\vartheta'' - \vartheta'),$$

[1]) Müller, Lehrb. d. Phys., Bd. 25, S. 829.

woselbst c_{v_1} die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen sein soll, und ebenso nehmen wir für die Flüssigkeit an

9) $$U_2'' - U_2' = J c_2 (\vartheta'' - \vartheta'),$$

woselbst c_2 eine Art specifischer Wärme für die Flüssigkeit bedeutet. Damit wird

10) $$\varrho'' - \varrho' = (\vartheta'' - \vartheta')(c_{v_1} - c_2).$$

Die Unsicherheit dieser Gleichung darf aber nicht ausser Acht gelassen werden. Es ist vorausgesetzt, dass gesättigter Dampf, der stets gesättigt bleiben soll, sich so verhält wie ein Gas, also bei Erhaltung der Sättigung und Erhaltung der Dichte nach einer Wärmezufuhr die Energie so ändert wie ein Gas bei gleicher Wärmezufuhr und bei Erhaltung der Dichte, wobei letzteres nothwendig überhitzt wird (vergl. S. 142). Nun setzen wir

$$\varrho' - \vartheta'(c_{v_1} - c_2) = \frac{1}{J} C$$

und für ϱ'' schreiben wir ϱ, so wird

$$\varrho = r - \frac{p}{J}(v_1 - v_2) = \frac{C}{J} + (c_{v_1} - c_2)\vartheta,$$

also nach 28) auf Seite 429 des ersten Bandes

$$\vartheta (v_1 - v_2) \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p (v_1 - v_2) = C + J (c_{v_1} - c_2) \vartheta.$$

Wir vernachlässigen noch v_2 gegen v_1, setzen nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz $v_1 = \frac{R\vartheta}{p}$ und bekommen damit

$$R\vartheta^2 \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{1}{p} = R\vartheta + C + J(c_{v_1} - c_2)\vartheta,$$

oder indem

$$\frac{C}{R} = A, \quad \frac{J}{R}(c_{v_1} - c_2) = \gamma$$

gesetzt wird,

$$\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} + \frac{A}{\vartheta^2} + \frac{\gamma}{\vartheta},$$

woraus folgt

11) $$\log p = (1 + \gamma) \log \vartheta - \frac{A}{\vartheta} + B,$$

oder

12) $$p = \alpha \vartheta^{1+\gamma} e^{-\frac{A}{\vartheta}}.$$

α bedeutet eine Integrationsconstante. Das ist die von Hertz[1]) abgeleitete Dampfspannungsgleichung. Sie gilt nur für hinreichende

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 17, S. 193 ff.

Entfernung vom kritischen Zustande [1]). Hertz hat seine Formel für Quecksilber angewendet. Er giebt nach Winkelmann $c_2 = 0{,}033$, nach Kundt und Warburg $c_{v_1} = 0{,}0149$, womit wird $1 + \gamma = -0{,}847$. Die beiden anderen Constanten α und A bestimmt er durch Ausgleichung aus den unmittelbaren eigenen Beobachtungen von p und ϑ zwischen etwa 90° und 207° C., zu $\log \alpha = 10{,}592\,71$, $\log A = 3{,}886\,22$. Folgende seiner Abhandlung entnommene Zusammenstellung zeigt, wie weit die Formel die Beobachtungen darzustellen vermag.

$\vartheta - 273$ °C.	p mm	Δp mm	$\Delta\vartheta$ °C.	$\vartheta - 273$ °C.	p mm	Δp mm	$\Delta\vartheta$ °C.
89,4	0,16	± 0,00	0,0	184,7	11,04	+ 0,15	+ 0,4
117,0	0,71	+ 0,04	+ 1,1	190,4	12,89	+ 0.37	— 0,8
154,2	3,49	+ 0,01	+ 0,1	203,0	20,35	+ 0,24	+ 0,3
165,8	5,52	+ 0,04	+ 0,2	206,9	22,58	— 0,20	— 0,3
177,4	8,80	— 0,22	— 0,7	—	—	—	—

Δp giebt die nach der Formel übrig bleibenden Fehler, wenn die Temperaturen, $\Delta\vartheta$ die entsprechenden Fehler, wenn die Drucke als richtig angenommen werden. Die Uebereinstimmung muss als gut bezeichnet werden, zumal die Zeichen der Fehler hinreichend wechseln.

Nach Woringer [2]) soll die Hertz'sche Formel nicht immer ausreichend sein, sie wird von ihm wie folgt erweitert:

$$p = a e^{-\frac{b}{\vartheta}} \vartheta^{c + d \lg \vartheta}.$$

a, b, c, d werden als willkürliche Constanten bezeichnet. Aus seinen Angaben lässt sich aber nicht entnehmen, in wie weit die Hertz'sche Formel selbst oder nach ihrer Erweiterung der Erfahrung entspricht, da bei den Zusammenstellungen die wichtigsten Angaben fehlen. Uebrigens entspricht die Formel von Hertz der von Rankine oder Dupré zuerst aufgestellten

$$13) \qquad \log p = a - \frac{b}{\vartheta} + c \log \vartheta.$$

Bertrand hat diese Gleichung an 16 Flüssigkeiten geprüft und stets gute Uebereinstimmung gefunden. Hinsichtlich der Angaben für die Constante c habe ich Folgendes zu bemerken. Diese Grösse c ist gleich $1 + \gamma$. Hierfür fand Hertz unter Benutzung der physikalischen Bedeutung von γ den Werth $-0{,}847$. Bertrand dagegen giebt hierfür $+3{,}8807$, also nicht einmal im Zeichen übereinstimmend. Ueberhaupt haben wir

[1]) Zu vergleichen auch M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 136.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 34 (1900), S. 259.

$$1 + \gamma = 1 + \frac{J}{R}(c_{v_1} - c_2).$$

Nun ist nach Gleichung 18) auf Seite 189 von Band I

$$\frac{R}{J} = c_{p_1} - c_{v_1},$$

somit wird

$$1 + \gamma = \frac{J}{R}(c_{p_1} - c_2).$$

Nach Hertz wäre demnach die specifische Wärme des flüssigen Quecksilbers grösser als die des Dampfes für constanten Druck, nach Bertrand's Angaben für die Constante dagegen kleiner, und ebenso für Stickoxydul und für Kohlensäure. Bei Quecksilber trifft das nicht zu, weil hierfür $c_{p_1} = 0{,}025$, dagegen $c_2 = 0{,}033$ ist. Es ist kaum anzunehmen, dass andere Flüssigkeiten sich anders verhalten werden, so dass hiernach die Formel ihren physikalischen Werth verlieren würde. Nach Barus soll die Constante $c = 1 + \gamma$ für Wasser und ihm so fremde Substanzen wie Wismuth, Zink, Schwefel, Cadmium gleichwohl denselben Werth haben. Da er jedoch hierfür lediglich den Bertrand'schen Werth für Wasser angiebt, so hat er wohl c selbst nicht ermittelt und es folgt aus seinen Untersuchungen nur, dass die Formel auch mit zwei Constanten den Beobachtungen angepasst werden kann, was Hertz für Quecksilber schon nachgewiesen hatte. Thatsächlich wird c für verschiedene Substanzen verschieden sein, wie schon aus Bertrand's Berechnung hervorgeht und wie aus der physikalischen Bedeutung des c sich ergiebt. So ist für Quecksilber $c_{p_1} - c_2 = -0{,}008$, dagegen für Wasser etwa $c_{p_1} - c_2 = -0{,}62$, also c physikalisch für Wasser mehr als 70 Mal so gross wie für Quecksilber.

Von Bertrand's Berechnungen theile ich nur die für Wasser mit. Die Formel lautet:

$$lg\, p = 17{,}443\,24 - \frac{2795}{\vartheta} + 3{,}8682\, lg\, \vartheta$$

und danach ergiebt sich die Zusammenstellung (siehe Tabelle auf folgender Seite).

Bis $+10^0$ ist die Uebereinstimmung eine fast vollkommene, alsdann sind die berechneten Zahlen bis zu 200^0 fast sämmtlich zu gross, hierauf werden sie zu klein. Im Ganzen ist die Formel offenbar gut und der Mangel an Uebereinstimmung, der sich noch zeigt, würde durch genauere Ausgleichung sicher zu heben sein. Die Constante c sollte theoretisch $0{,}62\,\frac{J}{R}$, also etwa 5,6 sein, was von der angenommenen Zahl 3,8682 gar nicht so sehr abweicht.

---

[1]) l. c., S. 156 ff.

$\vartheta - 273$	p nach Regnault mm	p berechnet mm	$\vartheta - 273$	p nach Regnault mm	p berechnet mm
— 30	0,39	0,39	100	760,00	763,04
25	0,60	0,61	110	1 075,37	1 081,48
20	0,93	0,95	120	1 491,28	1 499,64
15	1,40	1,45	130	2 030,28	2 045,16
10	2,09	2,16	140	2 717,6	2 738,12
— 5	3,11	3,17	150	3 581,2	3 608,48
0	4,60	4,59	160	4 651,6	4 683,52
+ 10	9,16	9,19	170	5 961,7	5 997,16
20	17,39	17,48	180	7 546,4	7 581,00
30	31,55	31,92	190	9 442,7	9 469,60
40	54,91	55,10	200	11 689,0	11 701,72
50	91,98	91,96	210	14 324,8	14 297,12
60	148,79	148,96	220	17 390,4	17 306,72
70	233,09	233,32	230	20 926,4	20 757,88
80	354,64	355,61	300	—	59 858,36
90	525,45	526,68	320	—	76 562,40

Bertrand selbst hat Formeln aufgestellt, welche wenigstens zu Theil thermodynamisch gestützt sind. Er bemerkt, dass für gesättigt Wasserdampf eine der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung ähnlic Beziehung besteht, nämlich

14) $$p v = A (\vartheta + 127).$$

In den von ihm gewählten Einheiten findet er im Durchschn $A = 2,476$. Die Einzelwerthe, die ich anführe, weil die obige Form an sich Interesse hat, sind folgende:

$\vartheta - 273$	A	$\vartheta - 273$	A
0	2,4225	110	2,5098
10	2,4256	120	2,5099
20	2,4314	130	2,5083
30	2,4407	140	2,5047
40	2,4513	150	2,4997
50	2,4628	160	2,4928
60	2,4753	170	2,4840
70	2,4865	180	2,4734
80	2,4963	190	2,4615
90	2,5030	200	2,4488
100	2,5074	—	—

Also ganz constant ist A nicht, die Grösse wächst vielmehr bis etwa 115°, um dann abzunehmen; aber als nahezu constant darf sie gelten, die grössten Abweichungen vom Mittelwerth betragen nur + 0,054 bezw. — 0,034. Nun lässt Bertrand an der schon oft citirten Formel für die Verdampfungswärme das v_2 fort, nimmt für r eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur an, gemäss Regnault

$$r = 800 - 0{,}705\,\vartheta$$

und bekommt wegen

$$v = \frac{2{,}476}{p}(\vartheta + 127)$$

$$\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{J\,(800 - 0{,}705\,\vartheta)}{A\,(\vartheta + 127)\,2{,}476},$$

woraus sich schliesslich ergiebt

$$15) \qquad p = P\,\frac{\vartheta^{79{,}714}}{(\vartheta + 127)^{88{,}685}}$$

und mit dem Werth $p = 760$ für $\vartheta = 373$

$$log\,P = 34{,}210\,83.$$

Das ist die Formel, auf welche schon Bd. I, S. 450 hingewiesen war. Dort ist auch gezeigt, dass mit den (von den obigen abweichenden) Constanten von Cailletet und Colardeau in der That für Wasserdampf eine vorzügliche Uebereinstimmung bis zu 375° C. sich ergiebt.

Bertrand hat seine Formel mannigfach abgeändert. Für einige Substanzen lautet sie

$$16) \qquad p = P\,\vartheta^{n},$$

und es ist

für Kohlensäure	$n = 7{,}50$
für Alkohol	$n = 17{,}20$
für Quecksilber	$n = 13{,}35.$

Für andere wieder setzt er

$$17) \qquad p = P\left(\frac{\vartheta + \alpha}{\vartheta}\right)^{n},$$

und er macht darauf aufmerksam, wie verschiedene Werthe man den Constanten geben kann, ohne die Uebereinstimmung mit der Erfahrung allzusehr zu gefährden. So prüft er obige Formel mit nicht weniger als fünf Constantensystemen, wobei die wichtigste Constante n zwischen 42 und 100 schwankt. Hier sind wir schon mitten in das System der Interpolationsformeln gelangt, und in der That stimmt die letzte Formel mit einer von Antoine[1]) aufgestellten solchen Formel überein.

[1]) Compt. rend. Bd. 107 (1888), S. 681.

Eine gewisse Aehnlichkeit mit der Rankine-Dupré'schen Formel hat die gleichfalls aus der thermodynamischen Gleichung 28) auf Seite 429 des ersten Bandes unter Zuhülfenahme von einer Reihe von Vernachlässigungen ableitbare Pictet'sche Formel

$$18)\qquad log\, p = A + B\,\frac{Jr + (c_{p_1} - c_2)\,\vartheta}{\vartheta}.$$

Eine zweite Klasse von Formeln ist aus gewissen Ansichten über die Constitution der Flüssigkeiten und Dämpfe und über die Wirkung der Wärme auf die Substanzen abgeleitet. Hier kommt vor Allem die ausgezeichnete Formel von Ulrich Dühring in Frage, die zwar kein Naturgesetz darstellt, aber einem solchen anscheinend sehr nahe kommt und eine ziemlich weitgehende Anwendung finden darf[1]). Demnach ist für zwei Spannungen p, p_0 und zugehörige Temperaturen ϑ, ϑ_0

$$19)\qquad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\vartheta - \vartheta_1}{\vartheta_0 - \vartheta_1}\right)^{\nu} = \left(\frac{t - t_1}{t_0 - t_1}\right)^{\nu},$$

ϑ_1 bedeutet die „Verdampfungsgrenztemperatur", ν ist eine Constante.

Winkelmann[2]) hat diese Formel, anscheinend ohne Dühring's Arbeit zu kennen, gleichfalls aufgestellt und geprüft. Dühring setzt an für Wasser $t_1 = -100$; nimmt man dann noch $p_0 = 760$, also $t = 100^0$ und schreibt n für $\frac{p}{760}$, so wird

$$20)\qquad t = 200\, n^{log\, b} - 100,$$

$\frac{1}{log\, b}$ ist gleich der Dühring'schen Constante ν. b findet er für Wasser aus Regnault's Versuchen gleich 1,3652. Folgende Tabelle zeigt, wie weit Uebereinstimmung mit den Thatsachen vorhanden ist.

p Atmosph.	Siedetemperatur		Differenz
	beobachtet von Regnault °C.	berechnet °C.	
1	100,00	100,00	+ 0,00
1/2	82,06	81,71	— 0,35
1/4	65,74	65,36	— 0,38
1/8	50,88	50,64	— 0,24
1/16	37,35	37,31	— 0,04
1/32	25,04	25,14	+ 0,10
1/64	13,82	13,95	+ 0,13
1/128	+ 3,62	+ 3,61	— 0,01
1/256	— 5,66	— 5,67	— 0,01

[1]) Neue Grundsätze zur rationellen Physik und Chemie, erste Folge (1870), S. 70; zweite Folge (1886), S. 115 ff.

[2]) Wiedem. Ann., Bd. 9 (1880), S. 214 ff.

Beachtet man, dass die Formel nur eine Constante hat, und dass diese offenbar nur aus einer Beobachtung ermittelt ist, so muss die Uebereinstimmung als eine recht gute bezeichnet werden.

Indessen bemerkte Winkelmann, dass diese Uebereinstimmung für grössere Drucke nicht mehr in ausreichendem Maasse vorhanden ist. Er hat die Formel deshalb zunächst dahin abgeändert, dass er für Wasser

21) $$t = 200\,[b\,(n + 1)^{d}]^{\log n} - 100$$

setzte, welche Formel bei Wasser bis fast zu 23 Atmosphären Druck gute Dienste leistet; sie enthält allerdings schon zwei Constanten. Dann aber glaubte er physikalisch leichter zu deutende Formeln zu erhalten, wenn er in der Dühring'schen Formel $\log b$ ersetzte durch $A\,\frac{d_n}{d}$, woselbst d_n die Dichte des Dampfes bei dem Drucke n und d die normale Dichte sein sollte. Für Wasser würde die Formel lauten

22) $$t = 200\, n^{A\frac{d_n}{d}} - 100$$

die Ermittelung von d_n bereitet grosse Schwierigkeiten. Winkelmann nimmt unterhalb von 50° C. die Dichte des Wasserdampfes constant gleich der Normaldichte 0,623 an, oberhalb 50° berechnet er sie aus der Formel für die Verdampfungswärme unter Zugrundelegung der Regnault'schen Zahlen für die Verdampfungswärme und die Spannungscurve. So gelangt er zu folgenden Ergebnissen für Wasser, indem $A = 0{,}135\,11$ gesetzt wird:

p Atmosph.	d_n	t beobachtet °C.	t berechnet °C.	Differenz
$^1/_{128}$	0,623	3,61	3,77	— 0,16
$^1/_{64}$	0,623	13.95	13,97	— 0,02
$^1/_{32}$	0,623	25,14	25,17	— 0,03
$^1/_{16}$	0,623	37,31	37,46	— 0.15
$^1/_8$	0,623	50,64	50,90	— 0,26
$^1/_4$	0,6278	65,36	65,57	— 0,21
$^1/_2$	0,6336	81,71	81,83	— 0,12
1	0,6402	100,00	100,00	± 0.00
2	0,6484	120,60	120,49	+ 0,11
3	0,6540	133,91	133,76	+ 0.15
4	0,6586	144,00	147,83	+ 0,17
5	0,6624	152,22	152,08	+ 0.14
6	0,6659	159,22	159,11	+ 0,11
7	0,6690	165,34	165,30	+ 0,04
8	0,6717	170,81	170,81	± 0,00
9	0,6743	175,77	175 86	— 0,09
10	0,6767	180,31	180,48	— 0,17

Für andere Flüssigkeiten hat Winkelmann die Formel ebenfalls geprüft. Da die Zahl 200 für Wasserdampf gleich war $t_0 - t_1 = 100 - (-100)$, so setzt Winkelmann entsprechend z. B. für Aether an deren Stelle 166,14 + 34,96, für Aceton 150,89 + 56,32 u. s. f. Für A nimmt er bei allen von ihm untersuchten Flüssigkeiten: Aether, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff denselben Werth an, und zwar den für Wasser. Die Uebereinstimmung ist fast immer eine gute, und die Möglichkeit, selbst bei so verschiedenen Flüssigkeiten wie Aether und Wasser für A gleichwohl denselben Werth annehmen zu können, spricht sehr zu Gunsten der Formel, jedoch zu Gunsten der Dühring'schen Theorie, und in dieser würde y für Stoffe der genannten Art fast denselben Werth haben.

Eine weitere Stütze hat die Dühring-Winkelmann'sche Gleichung in den Untersuchungen von O. Schumann gefunden [1]). Setzt man

$$t_n = (a + b)\, n^{A \frac{d_n}{d}} - a,$$

wo also $-a$ die Verdampfungsgrenztemperatur ist, so ermittelt der Genannte nach einem hier nicht aus einander zu setzenden Verfahren beispielsweise bei Ameisensäure-Methylester zwischen den Temperaturen -24^0 und $+9^0$ für a Werthe, welche regellos nur zwischen 156^0 und 160^0 schwanken und er findet auch im Uebrigen eine gute Uebereinstimmung der Formel mit den beobachteten Werthen. Freilich erstreckt sich seine Untersuchung nur auf die homologen Ester von Fettsäuren. Die Constante A hat auch er für alle von ihm untersuchten Substanzen (28) gleich, und wie Winkelmann gleich der für Wasser angenommen. Die einfachere Dühring'sche Formel soll nicht vollständig genügen. Auf eine mögliche Variabilität seiner Constante y mit der Temperatur hat aber Dühring selbst schon hingewiesen.

Uebrigens verleiht Schumann der Winkelmann'schen Formel die allgemeine Gestalt

$$p^{A \frac{d_n}{d}} = R\vartheta \qquad (23)$$

und stellt sie in Parallele zu der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung. Das hat aber kaum besonderen Werth, und die Deutung, die ihr vom Autor verliehen wird, scheint sehr anfechtbar. Diese „Constante" R ist mit der Gasconstante R gar nicht zu vergleichen, ebenso wenig dieses ϑ mit dem ϑ in der Zustandsgleichung der Gase. Auf eine andere Form, die die Winkelmann'sche Gleichung annehmen kann, hat Herr Ostwald [2]) aufmerksam gemacht. Beachtet man nämlich das

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 12, S. 58 ff.
[2]) Lehrb. d. allg. Chemie I, S. 322.

von Herwig ermittelte Gesetz der Dampfdichten (Bd. 1, S. 453), so geht Winkelmann's Gleichung über in

$$24)\qquad t_n = (a + b)\, n^{0{,}0595\, A \sqrt{\vartheta}} - a,$$

„welche indessen nur so lange gilt, als $0{,}0595 \sqrt{\vartheta} > 1$ ist". Die auch sonst beschränkte Bedeutung dieser Gleichung hat der Autor selbst hervorgehoben, vielleicht würde sie sich genauer angeben lassen, wenn für das Herwig'sche Gesetz ein genaueres bekannt wäre.

Die Hauptschwierigkeit liegt, wie bemerkt, in der Annahme einer vom absoluten Nullpunkt verschiedenen Verdampfungstemperatur. Eine solche hat übrigens nach Dühring auch Antoine[1]) eingeführt. Er setzt

$$25)\qquad \log p = A - \frac{B}{t - t_1}.$$

Für Wasser findet er hiernach die Grenze bei $t = -260$, also fast im absoluten Nullpunkt, und die Formel

$$\log p = 54\,310 - \frac{1956}{t + 260}$$

soll die Spannungscurve des Wasserdampfes bis dicht heran zum kritischen Zustande (wie die erste Bertrand'sche Formel) darstellen können.

Gleichfalls aus theoretischen Erwägungen hat de Heen die Formel abgeleitet[2]):

$$26)\qquad p = \frac{H\vartheta^m}{\left(1 + \frac{\beta}{\vartheta + c}\right)^n}.$$

Eine Prüfung hat keinen rechten Werth, wie Winkelmann mit Recht hervorhebt, da die Formel über vier Constanten verfügt.

Das Heer der eigentlichen Interpolationsformeln ist in diesem Buche zu übergehen, der Leser findet eine fast erschöpfende Zusammenstellung in der öfter citirten Encyklopädie der Physik von Winkelmann.

Alles Vorstehende betraf die Dampfspannung einer einzelnen Flüssigkeit. Wir kommen zu der Vergleichung der Dampfspannungen verschiedener Stoffe mit einander.

Bereits im ersten Bande ist wenigstens eine Beziehung namhaft gemacht worden, die Dalton'sche, wonach die Spannkräfte der Dämpfe verschiedener Substanzen in gleichen Abständen von den normalen Siedetemperaturen ihrer Flüssigkeiten gleich sein sollen. Wir können das auch so ausdrücken: Die Spannkraftscurven verschiedener Stoffe müssen sich durch Verschiebung in Richtung der Temperaturaxe

[1]) Compt. rend., Bd. 110 (1890), S. 632.
[2]) Encyklopädie der Physik, Bd. II, 2, S. 730.

ihrer ganzen Ausdehnung nach zur Deckung bringen lassen, sie laufen also kurz gesagt parallel. Das trifft nun wohl in einzelnen Fällen, sicher jedoch nicht allgemein zu. So zeigt Kahlbaum[1]) z. B., dass schon bei so verwandten Substanzen, wie die Benzolderivate sind, ein Durchschneiden der Curven stattfindet. Ordnet man die Substanzen nach der Höhe ihrer Siedetemperaturen einmal für 760 mm Druck, das andere Mal für 6 mm Druck, so sollte doch wenigstens die Reihenfolge der Substanzen in beiden Fällen die gleiche sein; das trifft aber nicht zu. Es ergiebt sich:

Bei 760 mm		Bei 6 mm	
	Siedepunkt		Siedepunkt
Benzol	80,3° C.	Benzol	—
Brombenzol	155,5 „	Brombenzol	32,5° C.
Benzaldehyd	178,3 „	Benzaldehyd . . .	53,0 „
Phenol	181,4 „	Benzonitril	59,9 „
Anilin	183,9 „	Anilin	60,5 „
Benzonitril	190,6 „	Phenol	65,3 „
Benzylalkohol	205,0 „	Nitrobenzol	76,1 „
Nitrobenzol	208,3 „	Benzylalkohol . . .	83,9 „
Benzoësäure	249,0 „	Benzoësäure	121,2 „

Zu einem gleichen Ergebniss führt auch die unmittelbare Vergleichung der Curven. Die folgende Zusammenstellung giebt die betreffenden Zahlen für Anilin und Dimethylanilin:

p	*t*		Differenz
	Anilin	Dimethylanilin	
mm	°C.	°C.	°C.
760	183,8	193,1	9,3
600	175,4	183,9	8,5
400	161,2	169,2	8,0
200	139,3	146,0	6,7
100	119,8	125,7	5,9
50	102,5	108,2	5,7
15	76,8	81,2	4,4
5	57,9	61,6	3,7

Genau denselben Gang der Differenzen zeigen Methylanilin und Aethylanilin, es fallen diese Differenzen bei gleichen Drucken von 10,2 bis 4,3° C. Dagegen ist der Gang entgegengesetzt zwischen Dimethyl-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 26, S. 605.

anilin und Methylanilin. Also bei den beiden ersten Paaren gehen die Curven nach einer Seite, bei dem letzten Paar nach der entgegengesetzten Seite aus einander. Kahlbaum führt noch viele andere entsprechende Beispiele an. Zu demselben Ergebniss ist Woringer[1]) für die von ihm untersuchten Substanzen gelangt, auch hier divergiren die Curven auf der einen oder anderen Seite. So fallen die Siedepunktsdifferenzen zu gleichen Drucken bei Hexan und Octan von 56,0° C. bei 800 mm Druck bis 45,5° C. bei 50 mm Druck, ähnlich zwischen Octan und Decan von 34,4° C. bis 29,0° C., wiewohl die Stoffe einer homologen Reihe angehören. Ebenso divergiren die Curven der Methylbenzoate und viele andere.

Ulrich Dühring[2]) hat ein Gesetz aufgestellt, welches das Dalton'sche Gesetz als Sonderfall in sich fasst und zweifellos sich mehr den thatsächlichen Verhältnissen anpasst als dieses. Sind t, t_0 die zu gleichem Drucke gehörigen Siedetemperaturen, so soll für alle beliebigen Drucke und jedes beliebige Flüssigkeitspaar sein:

$$27_1)\qquad t = r + q\,t_0.$$

Nennen wir $\bar{t}$ und $\bar{t}_0$ die Siedetemperaturen etwa bei dem Normaldruck, so hätten wir

$$27_2)\qquad t - \bar{t} = q\,(t_0 - \bar{t}_0),$$

also wäre

$$28)\qquad q = \frac{t - \bar{t}}{t_0 - \bar{t}_0} = \frac{\vartheta - \bar{\vartheta}}{\vartheta_0 - \bar{\vartheta}_0}$$

eine Constante. Die Dalton'sche Regel würde $q = 1$ erfordern. Dühring weist nach, dass für Wasser und Quecksilber das q von 5 mm Dampfdruck bis zu 10 Atmosphären doch nur von 2,05 auf 1,95 fällt, also in der That fast constant ist. Der Mittelwerth ist etwa 2. Bei den von Dühring untersuchten Substanzen lag q zwischen 0,5 und 2,3. Als eine sehr gute Regel wird die Dühring'sche Gleichung nunmehr anerkannt, sie führt in sehr vielen Fällen zu hinlänglich angenäherten Ergebnissen und gestattet die Siedepunkte jeder Substanz für jeden Druck zu ermitteln, wenn sie für nur zwei Drucke bekannt sind und wenn ausserdem die Spannkraftscurve einer Substanz bekannt ist. Genau stimmt das Gesetz nicht, wofür schon das von Dühring selbst herangezogene Beispiel des Acetons angeführt werden kann. Wasser ist zu Grunde gelegt. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Siedetemperaturen sind aber von etwa 400 mm bis 760 mm entgegengesetzt den Differenzen von 760 mm bis 7080 mm und zeigen einen ausgesprochenen Gang, der sich durch Ansetzung eines anderen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 34, S. 257 ff.

[2]) L. c.

Werthes für q nicht entfernen lässt. Ferner hat Kahlbaum[1]) nachgewiesen, dass aus der Spannkraftscurve für Wasser berechnet die Curve für z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Normal-Buttersäure, Normal-Valeriansäure, Normal-Heptylsäure, Isobuttersäure, Isokapronsäure anders verläuft, als aus der Spannkraftscurve für Propionsäure ermittelt, was nicht der Fall sein dürfte, wenn die Dühring'sche Regel streng richtig wäre. Ich darf aber zu bemerken nicht unterlassen, dass mir die Abweichungen doch recht unbedeutend erscheinen, und ich in Kahlbaum's Kritik eher eine Bestätigung der Dühring'schen Formel sehen möchte.

Setzen wir, wie es nach der kinetischen Theorie der Substanzen sein soll, als Verdampfungsgrenze für alle Flüssigkeiten den absoluten Nullpunkt an, wobei dann der Druck für alle Null sein würde, so hätten wir, wenn $\overline{\vartheta}_0 = 0$ ist, auch $\overline{\vartheta} = 0$, somit

29) $$q = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}.$$

Die absoluten Siedetemperaturen zweier Stoffe bei gleichem Drucke ständen also für alle Drucke in dem nämlichen Verhältniss. Gewöhnlich wird diese Gleichung als eine Folge des Dühring'schen Gesetzes und eines anderen von Ramsay und Young aufgestellten, bald zu behandelnden Gesetzes betrachtet; sie ist aber lediglich das Dühring'sche Gesetz, angewendet auf den Fall, dass alle Stoffe bei der absoluten Temperatur 0^0 den gleichen Dampfdruck 0 besitzen. Auch diese Formel wird angenähert bestätigt. So ist für Wasser als Vergleichsstoff und Quecksilber (nach Ramsay und Young):

p mm	ϑ Wasser	ϑ Quecksilber	q
34,4	304,5	495,15	0,615
124,35	329,2	543,3	0,606
157,15	334,2	553,2	0,604
769,93	373,36	631,46	0,591
2896,9	415,26	720,0	0,577
2904,5	415,36	721,0	0,576

Die Zahlen für q liegen zwischen 0,62 und 0,58, sind also nicht sehr verschieden von einander, indessen fallen sie mit steigender Temperatur. Aehnliches findet statt nach den Ermittelungen von Richardson[2]).

[1]) L. c.
[2]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2 (II), S. 718.

Folgende Zusammenstellung ist sehr lehrreich, Wasser ist wieder Versuchsflüssigkeit.

Alkohole.

p	q				
	CH_4O Methyl 66° *)	C_2H_6O Aethyl 78,4°	C_3H_8O Propyl 97°	$C_4H_{10}O$ Isobutyl 116°?	$C_5H_{12}O$ Isoamyl 137°
50	0,906	0,947	1,001	1,033	1,096
100	0,908	0,946	1,002	1,031	1,092
150	0,908	0,945	1,002	1,029	1,091
200	0,910	0,944	1,000	1,026	1,089
250	0,910	0,944	1,000	1,026	1,088
300	0,910	0,943	0,998	1,026	1,086
350	0,910	0,943	0,998	1,026	1,085
400	0,910	0,942	0,997	1,025	1,083
450	0,910	0,943	0,995	1,024	1,084
500	0,910	0,943	0,996	1,023	1,082
550	0,910	0,943	0,993	1,022	1,082
600	0,910	0,941	0,991	1,022	1,081
650	0,910	0,942	0,991	1,021	1,081
700	0,910	0,942	0,990	1,021	1,080
750	0,910	0,943	0,991	1,020	1,081

*) Siedepunkt.

Säuren.

p	q				
	CH_2O_2 Ameisens. 100,7°*)	$C_2H_4O_2$ Essigs. 118°	$C_3H_6O_2$ Propions. 141°	$C_4H_8O_2$ Isobutters. 154°	$C_5H_{10}O_2$ Isovalerians. 176°
50	0,977	1,031	1,108	1,179	1,211
100	0,985	1,033	1,108	1,146	1,208
150	0,988	1,037	1,109	1,143	1,208
200	0,990	1,038	1,109	1,141	1,205
250	0,993	1,041	1,109	1,143	1,205
300	0,995	1,043	1,107	1,143	1,205
350	0,997	1,044	1,108	1,141	1,203
400	0,999	1,045	1,108	1,145	1,204
450	1,002	1,046	1,110	1,145	1,204
500	1,002	1,046	1,110	1,144	1,204
550	1,002	1,047	1,110	1,144	1,204
600	1,003	1,048	1,109	1,144	1:203
650	1,002	1,049	1,108	1,144	1,203
700	1,003	1,051	1,108	1,143	1,203
750	1,004	1,053	1,109	1,144	1,205

*) Siedepunkt.

Zunächst sehen wir, dass für viele Stoffe q, wie es nach dem Dalton'schen Gesetze (bei gleicher Annahme über die Verdampfungsgrenze) sein sollte, in der That fast gleich 1 ist. Ferner zeigt sich, dass q in allen Fällen einen Gang hat, der freilich schwach genug ist. Dieser Gang scheint vom Verhältniss der normalen Siedepunkte unabhängig zu sein, so steigt q an bei den ersten drei Säuren und fällt bei den beiden anderen, wiewohl alle Säuren einen höheren Siedepunkt haben als Wasser. Aehnlich unentschieden verhalten sich die Alkohole. Alles dieses spricht sehr zu Gunsten des Dühring'schen Gesetzes, auch in der vereinfachten Form. Uebrigens wächst die Zahl q sowohl bei den Alkoholen wie bei den Säuren mit wachsendem Gehalt an CH_2, und zwar in beiden Reihen um durchschnittlich fast denselben Betrag von etwa 0,05 für je ein CH_2.

Wäre die Zahl q constant, so müssten wir für irgend ein zusammengehöriges Flüssigkeitspaar bei gleichem Druck für alle Drucke haben:

$$\frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\vartheta'}{\vartheta'_0} = \frac{\vartheta''}{\vartheta''_0} = \cdots$$

Da nun q anscheinend nicht ganz constant ist, haben W. Ramsay und S. Young[1]) die Formel aufgestellt:

$$30)\qquad \frac{\vartheta'}{\vartheta'_0} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} + c(\vartheta'_0 - \vartheta_0).$$

Diese unterscheidet sich vom (vereinfachten) Dühring'schen Gesetz durch Hinzufügung des Gliedes $c(\vartheta_0' - \vartheta_0)$. Dass auf diese Weise eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung erzielt werden muss, ist selbstverständlich. Nach den oben für die Alkohole und die Säuren mitgetheilten Werthen liegt die Zahl c, Wasser als Vergleichsflüssigkeit genommen, zwischen 0,0001 und 0,005, ist also klein genug. Für Quecksilber haben wir im gleichen Falle 0,000 98. Ueberhaupt ist c nur unbedeutend. Folgende Angaben sind dem Ostwald'schen Werke entnommen:

Wasser : Aethylalkohol	$c = 0{,}000\,10$
Aethylalkohol : Methylalkohol . . .	$c = 0{,}000\,16$
Schwefelkohlenstoff : Aethyläther .	$c = 0{,}000\,16$
„ : Aethylbromid .	$c = 0{,}000\,12$
„ : Aethylchlorid .	$c = 0{,}000\,11$
Chlorbenzol : Wasser	$c = 0{,}000\,60$
Brombenzol : Wasser	$c = 0{,}000\,61$
Anilin : Wasser	$c = 0{,}000\,35$
Methylsalicylat : Wasser	$c = 0{,}000\,61$
Bromnaphthalin : Wasser	$c = 0{,}000\,46$
Schwefel : Schwefelkohlenstoff . . .	$c = 0{,}000\,68$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. I (1887), S. 250 ff.

Die Ulrich Dühring'sche Formel ist so genau discutirt, weil es sich um ein gutes Gesetz handelt und die Physik an guten Gesetzen sehr arm ist.

Gehen wir wieder auf bestimmte Siedepunkte zurück, so hat Kopp zuerst eine Beziehung angegeben, wonach[1]) bei organischen Verbindungen „gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung gleiche Unterschiede in den Siedetemperaturen entsprechen sollten". Es mögen binäre Verbindungen als einen Bestandtheil $A, B, C, D, \ldots$, als zweiten Bestandtheil $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \ldots$ haben, so dass sie dargestellt werden können durch

$$\begin{array}{cccc} A+\alpha & B+\alpha & C+\alpha & D+\alpha\ldots \\ A+\beta & B+\beta & C+\beta & D+\beta\ldots \\ A+\gamma & B+\gamma & C+\gamma & D+\gamma\ldots \\ A+\delta & B+\delta & C+\delta & D+\delta\ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array}$$

Dann sollen also die normalen Siedepunktsunterschiede für entsprechende Glieder von je zwei horizontalen oder verticalen Reihen constant sein. Dieses sogenannte Kopp'sche Gesetz ist mehr und mehr eingeschränkt worden, indem man erkannt hat, dass die Siedepunkte selbst bei isomeren Verbindungen von einander abweichen, was sie nach der Kopp'schen Regel nicht thun sollten, und dass demnach die Zusammensetzung allein nicht entscheidend sein kann, sondern auch die Art der Zusammensetzung (die chemische Constitution) in Frage kommt. So gehen in der Reihe der normalen Paraffine von C_4H_{10} bis $C_{16}H_{34}$ die Siedepunktsdifferenzen für je ein CH_2 von 37° bis 19°, ebenso in der der normalen Jodide von CH_3J bis $C_8H_{17}J$ für je ein CH_2 von 32° bis 21° herab u. s. f. Bei den normalen Alkoholen schwanken die Unterschiede wie folgt:

Alkohole . .	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_8H_{16}O$
Siedepunkte .	78,4	97,0	116,0	137,0	156,6	192,0
Unterschiede	18,6	19,0	21,0	19,6	2 × 17,7	

Im Allgemeinen scheinen sie jedoch mit wachsendem Molekulargewicht abzunehmen, so ausser bei den schon genannten normalen Paraffinen und Jodiden auch bei den Bromiden, Chloriden, Acetaten, Fettsäuren, Aethylestern, Propylestern u. s. f. Es giebt auch Fälle, in denen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt Zunahme der Siedepunktsdifferenzen stattfindet. Kurz: man sieht „dass die Sätze von Kopp zwar in grossen Zügen überall Geltung behalten, dass aber regelmässige Abweichungen von denselben unverkennbar sind".

An Stelle des umfassenden Kopp'schen Gesetzes sind nun eine grosse Reihe von beschränkten Einzelgesetzen ermittelt und aufgestellt

[1]) Ostwald, l. c., S. 326.

worden, wegen deren jedoch auf die Specialarbeiten verwiesen werden muss, die übrigens im Vorstehenden meist erwähnt sind.

Eines nur möchte ich hervorheben: Wenn man das Verhältniss $\frac{\vartheta}{\vartheta_0}$ für einen und denselben Stoff bei zwei verschiedenen Drucken berechnet, so soll dieses Verhältniss für chemisch nahe stehende Substanzen von fast gleicher Grösse sein. Nernst und Hesse[1]) geben nach O. Schumann folgende Zusammenstellung:

Substanz	Siedepunkt		$\frac{\vartheta}{\vartheta_0}$
	ϑ bei 760 mm	ϑ_0 bei 200 mm	
Methylformiat, $C_2H_4O_2$ . .	305,3	273,7	1,115
Methylacetat, $C_3H_6O_2$ . . .	330,5	296,5	1,115
Methylpropionat, $C_4H_8O_2$.	352,9	316,7	1,114
Methylbutyrat, $C_5H_{10}O_2$ . .	375,3	336,9	1,114
Methylvalerat, $C_6H_{12}O_2$ . .	389,7	350,2	1,113
Aethylformiat, $C_3H_6O_2$ . .	327,4	293,1	1,117
Aethylacetat, $C_4H_8O_2$ . . .	350,1	314,4	1,114
Aethylpropionat, $C_5H_{10}O_2$.	371,3	333,7	1,113
Aethylbutyrat, $C_6H_{12}O_2$ . .	392,9	352,2	1,116
Aethylvalerat, $C_7H_{14}O_2$ . .	407,3	365,3	1,115
Propylformiat, $C_4H_8O_2$ . . .	354,0	318,0	1,113
Propylacetat, $C_5H_{10}O_2$ . . .	373,8	336,0	1,112
Propylpropionat, $C_6H_{12}O_2$.	395,2	358,0	1,113
Propylbutyrat, $C_7H_{14}O_2$ . .	415,7	374,2	1,111
Propylvalerat, $C_8H_{16}O_2$ . .	428,9	385,6	1,112

Die Verhältnisszahlen schwanken nur zwischen 1,117 und 1,111. Ein Gang mit zunehmendem Gehalt an CH_2 ist mit Sicherheit höchstens bei den Methylverbindungen festzustellen. Ausserdem sieht man, dass isomeren Verbindungen in der That nicht genau die gleiche Siedetemperatur zukommt, wie schon früher erwähnt. So haben wir

	bei 760 mm	bei 200 mm
Methylacetat . . .	$\vartheta = 330,5$	296,5
Aethylformiat . . .	$\vartheta = 327,4$	293,1
Methylpropionat . .	$\vartheta = 352,9$	316,7
Aethylacetat	$\vartheta = 350,1$	314,4
Propylformiat . . .	$\vartheta = 354,0$	318,0

[1]) Vergl. insbesondere Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, Braunschweig 1893, S. 14.

	bei 760 mm	bei 200 mm
Methylbutyrat . . .	$\vartheta = 375{,}3$	336,9
Aethylpropionat . .	$\vartheta = 371{,}3$	333,7
Propylacetat . . .	$\vartheta = 373{,}8$	336,0
Methylvalerat . . .	$\vartheta = 389{,}7$	350,2
Aethylbutyrat . . .	$\vartheta = 392{,}9$	352,2
Propylpropionat . .	$\vartheta = 395{,}2$	358,0
Aethylvalerat . . .	$\vartheta = 407{,}3$	365,3
Propylbutyrat . . .	$\vartheta = 415{,}7$	374,2

Nicht nur sind die Siedetemperaturen verschieden in den fünf Gruppen isomerer Verbindungen, sondern es bleibt nicht einmal die Reihenfolge gewahrt.

Nach Schrader[1]) soll bei isomeren Verbindungen die Säure stets höhere Siedetemperatur haben als die isomere Aetherart und die Unterschiede können sehr bedeutend sein. So ist für Essigsäure $t_s = 117^0$ und für das isomere Ameisensäuremethyl $t_s = 33^0$, für Propionsäure $t_s = 142^0$ und für das isomere Ameisensäureäthyl $t_s = 55^0$ u. s. f.

Van't Hoff nimmt an, dass solche unerwartet hochsiedende Stoffe wie Essigsäure im flüssigen Zustande bezw. ein hohes Molekulargewicht haben. Zu diesen Stoffen soll auch Wasser gehören, welches als H_2O eigentlich schon bei -63^0 sieden sollte[2]).

Bei chemisch vergleichbaren Substanzen soll ferner mit wachsendem Molekulargewicht die Siedepunktsdifferenz abnehmen. Uebrigens finden die Verschiedenheiten bei verschiedenen Drucken im gleichen Sinne statt und sind auch fast von gleicher Grösse.

Wir gehen nun über zu der wichtigsten Siedetemperatur, der kritischen Temperatur. Diese ist bereits im ersten Bande sehr vollständig behandelt, hier kommt es also nur noch auf Einzelheiten an. Die kritische Temperatur liegt um so höher, je höher die normale Siedetemperatur ist. Als allgemein angenäherte Regel kann gelten, dass die normale absolute Siedetemperatur um die Hälfte ihres Werthes zu vergrössern ist, um zur kritischen Temperatur zu gelangen. Die reducirte Siedetemperatur beträgt hiernach etwa $^2/_3$. Nennen wir die normale Siedetemperatur ϑ_s, die kritische Temperatur ϑ', so wäre

$$\vartheta_s = {}^2/_3\,\vartheta'$$

angenähert. Der Factor von ϑ' liegt zwischen etwa 0,56 (bei Schwefelkohlenstoff) und 0,73 (bei Chlorwasserstoff). Ein Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur und der chemischen Constitution hat noch nicht ermittelt werden können. Pawleski stellt als Regel

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 11, S. 998.

[2]) Vorlesungen über theoretische Chemie, Braunschweig 1900, S. 45.

auf, dass isomere Ester gleiche kritische Temperatur haben. Wichtiger noch wäre die Regel, wonach in homologen Verbindungen die kritische Temperatur um stets den nämlichen Betrag die Siedetemperatur übersteigen würde.

Hiernach haben wir zur Beurtheilung beider Regeln:

Substanz	Formel	t'	$t' - t_s$
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	238,6	182,9
Methylacetat	"	239,8	182,7
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	267,4	182,3
Aethylacetat	"	256,5	181,5
Methylpropionat	"	262,7	182,7
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	282,4	182,1
Aethylpropionat	"	280,6	182,1
Methylbutyrat	"	273,6	181,9
Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	304,6	182,8
Butylacetat	"	305,9	182,2
Isobutylacetat	"	295,8	181,2
Propylpropionat	"	304,8	182,5
Aethylbutyrat	"	304,3	182,6
Aethylisobutyrat	"	290,4	181,8
Isobutylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	318,7	182,9
Propylbutyrat	"	326,6	182,3
Propylisobutyrat	"	316,0	182,6

woraus sich ergiebt, dass wenigstens bei den angeführten Substanzen diese beiden Regeln angenähert zutreffen. Besonders auffallend ist die Uebereinstimmung der Zahlen in der letzten Columne. **Ostwald** hat jedoch nachgewiesen, dass auch sehr erhebliche Abweichungen vorhanden sind. So schwanken bei den normalen Paraffinen die $t' - t_s$ zwischen 163° und 210°, bei Alkoholen zwischen 110° und 174° u. s. f.

Aus der obigen Zusammenstellung ist noch zu ersehen, dass in homologen Reihen die kritische Temperatur mit Zunahme an Kohlenstoffgehalt ebenfalls zunimmt, die Zunahme beträgt gegen 18 bis 20° für je ein CH_2, was ungefähr dem Kopp'schen Gesetze entsprechen würde. So ist auch für Essigsäure ($C_2H_4O_2$) $t' = 321,5°$ und für Propionsäure ($C_3H_6O_2$) $t' = 339,9$, also um 18,4 grösser. Aber für Dimethylamin (NC_2H_7) ist $t' = 163,0$ und für Trimethylamin (NC_3H_9) nur $t' = 160,5°$. Hier stimmt also die Regel gar nicht. Kurz, von den kritischen Temperaturen gilt das nämliche, was von den Siede[illegible]mperaturen allgemein gesagt ist, dass sie nicht durch die chemische [illegible]usammensetzung allein, sondern auch durch den chemischen Aufbau [illegible]offe bestimmt sind, wodurch im gegenwärtigen Stande der Wissen[illegible] die Uebersicht ausserordentlich erschwert ist. Ueber alles

andere, den kritischen Zustand betreffende, ebenso wie über die sogenannten übereinstimmenden Zustände, ist auf den letzten Abschnitt des ersten Bandes zu verweisen.

Von der Dampfdichte der Flüssigkeiten ist nicht viel bekannt. Das Gesetz von Herwig ist bereits angeführt. Zeuner setzt für Wasserdampf als Function der Spannung

$$p v^{1,0646} = 1,7049,$$

andere bedienen sich anderer Interpolationsformeln. Wie man auf Grund der Zustandsgleichungen die nöthigen Beziehungen ableitet, ist in Bd. I, S. 450 ff. gezeigt. Hier ist noch auf einen merkwürdigen Satz hinzuweisen, den van der Waals aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet hat[1]). Wir gehen von der Formel 28) auf S. 429 von Bd. I aus und ersetzen darin Jr durch seinen Werth nach Gleichung 24_2) an gleicher Stelle, so wird

$$31)\qquad \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2} + p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Betrachten wir p zuerst als Function von ϑ und v_1, sodann als solche von ϑ und v_2, so wird im ersten Fall

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_1} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta},$$

im zweiten Falle

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_2} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}.$$

Andererseits ist nach Gleichung 45) auf S. 84 und nach Gleichung 58) auf S. 86 des ersten Bandes

$$32)\qquad \begin{cases} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_1} = p + \left(\frac{\partial U_1}{\partial v_1}\right)_{\vartheta}, \\ \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v_2} = p + \left(\frac{\partial U_2}{\partial v_2}\right)_{\vartheta} \end{cases}$$

somit

$$33)\qquad \begin{cases} \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2} = \frac{\partial U_1}{\partial v_1} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} \\ \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2} = \frac{\partial U_2}{\partial v_2} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_{\vartheta} \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} \end{cases}.$$

Nun setzt van der Waals, seiner Theorie von der Constitution der Substanzen entsprechend,

$$34)\qquad U_1 = -\frac{a}{v_1} + \Phi(\vartheta), \quad U_2 = -\frac{a}{v_2} + \Phi(\vartheta),$$

---

[1]) Z. physik. Chem., Bd. 36 (1901), S. 461 ff.

alsdann wird

$$v_1 \frac{\partial U_1}{\partial v_1} = \frac{a}{v_1}, \quad v_2 \frac{\partial U_2}{\partial v_2} = \frac{a}{v_2}$$

und es ergiebt sich

35) $$v_1 \left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_\vartheta \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} = - v_2 \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_\vartheta \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}.$$

Die Grössen

$$-\frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_\vartheta = \beta_1, \quad -\frac{1}{v_2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\vartheta = \beta_2$$

sind die relativen Compressionscoëfficienten, also haben wir

36) $$\frac{dv_1}{\beta_1} = -\frac{dv_2}{\beta_2}.$$

Diese Formel hängt, wie gesagt, von der Hypothese ab, welche van der Waals über die innere Energie der Substanzen gemacht hat. Sie bleibt bestehen, wie van der Waals selbst hervorhebt, auch wenn a eine Function der Temperatur sein sollte. Nimmt man ferner den Clausius'schen Ausdruck für die innere Energie an, so geht die Gleichung über in

$$\frac{v_1 + \beta}{v_1} \frac{dv_1}{\beta_1} = -\frac{v_2 + \beta}{v_2} \frac{dv_2}{\beta_2}.$$

Van der Waals hat seine Formel einer Prüfung unterzogen, und zwar mangels geeigneter experimenteller Ermittelungen nur für geringe Drucke, es darf dann nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze

$$-\frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{1}{p}$$

gesetzt werden und damit bekommt man

37) $$\frac{dv_2}{\beta_2} = p\,dv_1.$$

Auf das Volumen bei kritischer Temperatur bezogen sind nun nach Sidney Young für Aether zusammenhängende Paare von v_1, v_2:

v_1	dv_1	v_2	dv_2
28,3		0,4033	
	11,2		— 0,0176
17,1		0,4209	
	4,95		— 0,0159
12,15		0,4368	
	3,77		— 0,0228
8,38		0,4596	

Die absoluten Temperaturen für die dv sind 354,5, 371,9, 387,6, die Drucke in Atmosphären etwa 4,1, 6,35, 8,9. Hiernach bekommen wir, wenn die Formel zur Berechnung von β_2 verwendet wird:

$$\beta_2 = 0{,}000\,383 \qquad \text{bei } t = 81{,}5$$
$$\beta_2 = 0{,}000\,506 \qquad \text{„} \; t = 98{,}9$$
$$\beta_2 = 0{,}000\,650 \qquad \text{„} \; t = 114{,}6.$$

Die unmittelbare Ermittelung nach Amagat ergab für die gleichen Temperaturen die Zahlen 0,000 367; 0,000 555; 0,000 672. Die Zahlen sind zwar sämmtlich grösser, gleichwohl muss die Uebereinstimmung als eine gute bezeichnet werden, welche auch noch für niedrigere Temperaturen nachgewiesen wird.

Demnach hätten wir für den Zusammenhang zwischen dem Volumen des Dampfes und dem der Flüssigkeit mit grosser Annäherung

38) $$\frac{d v_1}{d v_2} = - \frac{\beta_1}{\beta_2}.$$

Haben Flüssigkeit und Dampf gleiches Molekulargewicht, so ist auch

39) $$\frac{d \mathfrak{v}_1}{d \mathfrak{v}_2} = - \frac{\beta_1}{\beta_2}.$$

Das Molekularvolumen der Gase ist bekanntlich für alle idealen Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich gross. Bei Flüssigkeiten findet eine solche Beziehung nicht statt. Wie sich Flüssigkeiten im kritischen Zustande in dieser Hinsicht verhalten, ist Bd. 1, S. 469 discutirt, die Flüssigkeiten wären in diesem Zustande bis zu einem gewissen Grade mit einander vergleichbar. Für andere Temperaturen Vergleichungen auszuführen, ist allgemein noch nicht gelungen. Kopp hat jedoch auf Gesetzmässigkeiten hingewiesen, wenn man die Flüssigkeiten bei den Siedetemperaturen untersucht. Diese Gesetzmässigkeiten finden in grossen Zügen in der That statt und sind darum mitzutheilen [1]).

Isomere Verbindungen haben nahezu gleiches Molekularvolumen, so:

Essigsäure,	$C_2H_4O_2$	63,7	Methylbutyrat,	$C_5H_{10}O_2$	126,5
Methylformiat,	„	63,4	Aethylpropionat,	„	125,8
Propionsäure,	$C_3H_6O_2$	85,4	Methylvalerat,	$C_6H_{12}O_2$	149,2
Aethylformiat,	„	85,3	Aethylbutyrat,	„	149,3
Methylacetat,	„	84,8	Butylacetat,	„	149,3
Buttersäure,	$C_4H_8O_2$	107,1	Amylformiat,	„	149,8
Aethylacetat,	„	107,6	Aethylvalerat,	$C_7H_{14}O_2$	173,6
Valeriansäure,	$C_5H_{10}O_2$	130,7	Amylacetat,	„	174,4

Die vorstehende Zusammenstellung giebt ferner für die einzelnen Gruppen der Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$ die Mittelwerthe

Molekularvolumen: . . .	85,2	107,3	127,7	149,5	174,0
Differenz		22,1	20,4	21,8	24,5

Im Durchschnitt ist hiernach die Differenz für ein CH_2 gleich 22,2. Nach Kopp soll überhaupt bei analogen Verbindungen derselben

[1]) Ostwald, l. c., S. 356 ff.

Differenz in der Zusammensetzung auch die gleiche Differenz im Molekularvolumen entsprechen. Das trifft annähernd zu in der Reihe der Ester, der Alkohole, der Säuren, Aldehyde u. s. f. Die Differenz für ein CH_2 ist sogar in allen diesen Reihen fast die nämliche, gegen 22.

Wie schon bemerkt, sind auch erhebliche Abweichungen von diesen Regeln vorhanden; bei isomeren Verbindungen wächst im Allgemeinen das Molekularvolumen mit der Siedetemperatur, in manchen Fällen nimmt es jedoch ab. Ferner entspricht auch nicht immer einem CH_2 in allen Verbindungen das nämliche Molekularvolumen von 22.

Kopp ging von der Annahme aus, dass jedes Element in allen Verbindungen stets das nämliche Molekularvolumen besitzt. Bei Sauerstoff jedoch musste er eine Ausnahme machen; dem vollständig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff musste er ein anderes Volumen zuschreiben als dem mit zwei verschiedenen Atomen vereinigten. Nennt man mit Ostwald den ersteren Sauerstoff Carbonyl-Sauerstoff, den anderen Hydroxyl-Sauerstoff und bezeichnet den einen mit O, den anderen mit O′, so wäre nach Kopp das Molekularvolumen einer Verbindung $C_m H_n O_p O'_q$ gleich

$$\mathfrak{v} = 11{,}0\, m + 5{,}5\, n + 12{,}2\, p + 7{,}8\, q.$$

Die Zahlen geben die Atomvolumina der Elemente C, H, O, O′.

Später war man genöthigt, auch für Schwefel und Stickstoff mehrere Molekularvolumina anzunehmen. Die ferneren Untersuchungen von Schiff und Lossen zwangen zuletzt, die Anschauung, dass die Elemente in allen Verbindungen ihr Volumen beibehalten, ganz aufzugeben, und diese Anschauung als nur angenähert zutreffend anzusehen. Nach Schröder sollen alle Elemente so aus Atomen zusammengesetzt sein, dass in jeder Verbindung alle Atome (gleichviel welchem Element angehörig) das nämliche Volumen aufweisen, oder ein Volumen, welches ein ganzes Vielfaches eines bestimmten Volumens ist. Dieses charakteristische „Elementaratomvolumen“, eine Stere, ist jedoch für verschiedene Verbindungen verschieden und variirt zwischen 6,7 und 7,5. So beträgt es nach Ostwald's Berechnung in der Reihe der

Kohlenwasserstoffe:	6,89;	6,99;	6,82;	7,11;	7,23				
Alkohole: . . .	7,12;	6,91;	6,77;	6,88;	6,78;	6,78;	6,81;	6,74;	7,09
Ester:	6,97;	7,06;	7,11;	7,19;	7,24;	— ;	6,85		
Säuren:	7,04;	7,08;	7,05;	7,14;	7,26;	7,43;	7,45;	7,47	
Aldehyde: . . .	7,11;	7,05;	7,18;	7,01;	7,18;	6,93;	7,27		

Als allgemeine Regel dient: die Zahl der Steren in einer Verbindung von C, H und O ist gleich der Zahl der Atome vermehrt um eine Stere für jedes Atom Carbonylsauerstoff und um eine Stere für jede Doppelbindung des Kohlenstoffs. Die Regel ist sehr bequem, aber wegen Verschiedenheit der Einheit, der Stere, für verschiedene Verbindungen doch nur von be-

schränktem praktischen Werth. Ihre Bedeutung liegt mehr auf theoretischem Gebiete.

Ramsay und Young [1]) haben gefunden, dass für alle von ihnen untersuchten Stoffe die Grösse $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \vartheta$ fast den nämlichen Werth hatte. In diesem Falle wäre also nach der Verdampfungsformel auch

$$40) \qquad \frac{r}{v_1 - v_2} = c,$$

wo c eine für alle Stoffe gleiche Zahl bedeuten würde, und bei Flüssigkeiten, welche gleiches Molekulargewicht haben wie die Dämpfe

$$41) \qquad \frac{m r}{\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2} = c.$$

Gehören aber die Stoffe zu denjenigen, für welche das Gesetz von Trouton gilt (Bd. 1, S. 455 f.), so ist $\frac{m r}{\vartheta} = c_1$, woselbst abermals c_1 eine bestimmte Zahl ist (gegen 22 etwa), und in diesem Falle wird

$$42) \qquad \mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2 = a \vartheta.$$

Die Dampfdichte wäre hiernach fast genau proportional der Siedetemperatur und der Factor für alle Stoffe gleich. Das erinnert an das vorhin für isomere Stoffe aufgestellte Gesetz, bei denen ja auch die Siedetemperaturen fast gleichen Werth haben. Die Thatsache jedoch, dass es isomere Stoffe giebt, deren Molekularvolumen bei grösserer Siedetemperatur gleichwohl kleiner ist, als dem Durchschnitt entspricht, deutet darauf hin, dass Ramsay-Young's Regel doch nur angenähert zutrifft. Uebrigens hätten wir nach dieser Regel auch

$$43) \qquad U_1 - U_2 = (J c - p)(v_1 - v_2),$$

d. h. für verschiedene Stoffe wäre das Verhältniss der Energieänderung zu der Volumenänderung beim Uebergange vom flüssigen Zustande zum dampfförmigen eine lineare Function der Spannung. Das entsprechende Verhältniss für die Aenderung der Entropie müsste umgekehrt proportional der Siedetemperatur sein. Bei Stoffen, welche dem Trouton'schen Gesetz entsprechen, wäre sogar die Entropieänderung gleich gross.

Letztere Behauptung fliesst aus der Gleichung 27) auf Seite 429 des ersten Bandes, nach welcher ist

$$44) \qquad \Delta S = S_1 - S_2 = \frac{1}{J}(v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{r}{\vartheta}.$$

Die Grösse links bezeichnet die Aenderung der Entropie bei dem Uebergange einer Masseneinheit Flüssigkeit von der Temperatur ϑ in ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 1, S. 249.

sättigten Dampf gleicher Temperatur. Geht nicht eine Masseneinheit, sondern eine Masse M in Dampf über, so ist die Aenderung

45) $$M \Delta S = \frac{M r}{\vartheta}.$$

Nun ist die ganze Entropie S von Flüssigkeit und Dampf bezogen auf Masseneinheit

46) $$S = S_2 (1 - M) + M S_1 = S_2 + M (S_1 - S_2) = S_2 + \frac{M r}{\vartheta}.$$

Demnach wäre in den vorbezeichneten Fällen die ganze Entropie allein abhängig von der Natur der Flüssigkeit, nicht von der des daraus entstehenden Dampfes, oder: gesättigte Dämpfe isomerer Verbindungen hätten bei gleicher Spannung gleiche Eigenschaften. Uebrigens spielt die letzte Gleichung eine grosse Rolle namentlich in der technischen Wärmelehre, sie dient zur Ermittelung condensirter Flüssigkeitsmengen. Gewöhnlich setzt man dabei

47) $$S_2 = A + C \lg \vartheta,$$

woselbst C die Wärmecapacität der Flüssigkeit bezeichnet, was sich bis zu einem gewissen Grade als ausreichend erwiesen hat. Vergleicht man dieses mit der entsprechenden Beziehung 43) auf Seite 193 des ersten Bandes für ideale Gase, so setzt also die obige Annahme voraus, dass hinsichtlich der Entropie Flüssigkeiten sich annähernd wie Gase verhalten, und ausserdem, dass v bei Flüssigkeiten mit der Temperatur nur sehr wenig variabel ist; letzteres trifft allerdings zu. Gilt übrigens die Trouton'sche Beziehung, so entspricht (Seite 456 des ersten Bandes) die Entropie einer Flüssigkeit überhaupt derjenigen eines Dampfes und das mag zur Stütze jener einfachen Annahme dienen.

Lewis[1]) hat noch andere Beziehungen abgeleitet, die trotz unzureichender Begründung wegen ihrer, anscheinend allgemeinen, Bedeutung erwähnt sein mögen. Er geht von der freien Energie aus. Nach 95) auf Seite 101 des ersten Bandes haben wir

48) $$F = \vartheta \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v + U.$$

Bei Gasen und — wie wir später sehen werden — auch bei verdünnten Lösungen ist nun, Bd. 1, S. 194, Gleichung 4)

49) $$F = J \vartheta \left[c_v - S_0 - \frac{1}{J} \lg (\vartheta^C v^R)\right],$$

also für zwei Zustände in einem isothermischen Vorgang

50_1) $$F_2 - F_1 = J \vartheta \left[(c_v)_2 - (c_v)_1 - \frac{1}{J} \lg \frac{v_2^R}{v_1^R}\right]$$

---

[1]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences Bd. 35 (1900), S. 3 ff.

oder

$$50_2)\qquad F_2 = (F) - R\vartheta \log v_2,$$

wo (F) eine neue Grösse ist. Daraus folgt dann

$$51_1)\qquad \left(\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v - R \log v_2.$$

Erweitern wir jetzt die allgemeine Gleichung 48) für F dadurch, dass wir rechts eine zunächst willkürliche Grösse f hinzufügen, so können wir darin unter F auch das F_2 verstehen, und indem wir jetzt die Indices weglassen, wird zunächst für constantes ϑ gemäss 51_1)

$$51_2)\qquad \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v - R \log v,$$

somit nach der allgemeinen Gleichung 48) für F, indem wir diesen Werth als ersten Näherungswerth einführen,

$$52)\qquad F = \vartheta \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v - R\vartheta \log v + f + U$$

und nach nochmaliger Differentiation

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v + \vartheta \left(\frac{\partial^2 (F)}{\partial \vartheta^2}\right)_v - R \log v + \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v.$$

Dieses soll mit der ersten Gleichung 51_2) für $\frac{\partial F}{\partial \vartheta}$ übereinstimmen, also ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = -\vartheta \left(\frac{\partial^2 (F)}{\partial \vartheta^2}\right)_v - \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v.$$

Die Grösse links vom Gleichheitszeichen giebt Jc_v, es wird demnach

$$\left(\frac{\partial^2 (F)}{\partial \vartheta^2}\right)_v = -\frac{Jc_v}{\vartheta} - \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{1}{\vartheta}$$

und

$$\left(\frac{\partial (F)}{\partial \vartheta}\right)_v = -J\int \frac{c_v}{\vartheta}\, d\vartheta - \int \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + h,$$

wo h eine Function allein von v ist. Jetzt haben wir nach Gleichung 52)

$$F = -J\vartheta \int \frac{c_v}{\vartheta}\, d\vartheta - \vartheta \int \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \vartheta h + U + f - R\vartheta \log v$$

oder wenn

$$h + \frac{1}{\vartheta}\left[f - \vartheta \int \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{d\vartheta}{\vartheta}\right] = H$$

gesetzt wird,

$$53)\qquad F = -R\vartheta \log v - J\vartheta \int \frac{c_v}{\vartheta}\, d\vartheta + U + H\vartheta.$$

Ich ersetze R durch $m_k \overline{R}$ und nehme an, dass es sich um n_k Gramm-Molekeln handelt, die freie Energie gehöre einem Aggregate von verschiedenen Substanzen an, alsdann haben wir

$$54)\qquad F = -\overline{R}\vartheta \Sigma n_k m_k \lg v_k - J\vartheta \int \Sigma n_k m_k \frac{(c_v)_k}{\vartheta} d\vartheta$$
$$+ \vartheta \Sigma n_k m_k H_k + \Sigma n_k m_k U_k$$

und für zwei durch einen isothermischen Vorgang verbundene Zustände, die durch Indicesaccente unterschieden sind, wenn man noch setzt

$$\Sigma n_k m_k c_{v_k} = C_v,\ \Sigma n_k m_k H_k = \mathfrak{H},\ \Sigma n_k m_k U_k = \mathfrak{U}$$

$$55)\qquad F'' = F' - R\vartheta \lg \frac{\mathfrak{v}_1''^{\,n_1''}\,\mathfrak{v}_2''^{\,n_2''} \ldots \mathfrak{v}_r'^{\,n_a''}}{\mathfrak{v}_1'^{\,n_1'}\,\mathfrak{v}_2'^{\,n_2'} \ldots \mathfrak{v}_b'^{\,n_b'}} - J\vartheta \int \frac{C_v'' - C_v'}{\vartheta} d\vartheta$$
$$+ \vartheta(\mathfrak{H}'' - \mathfrak{H}') + \mathfrak{U}'' - \mathfrak{U}'.$$

Dieser Ausdruck nun soll für die freie Energie ganz allgemein bestehen. Wenn man den Rechnungsgang genauer betrachtet, so beruht alles offenbar auf einem sehr unsicheren Näherungskalkul; allgemein gilt also die Formel kaum. Nach 33_1) S. 97 von Bd. 1 ist in jedem isothermischen Process

$$56)\qquad dW = -dF,$$

also falls es sich um Ausdehnung unter constantem Druck handelt,

$$57)\qquad F'' - F' = -\int p\, d\mathfrak{v} = -p\int d\mathfrak{v} = -p\,\mathfrak{V}.$$

Somit wird in diesem Falle

$$58)\qquad p\mathfrak{V} = \overline{R}\vartheta \lg \frac{\mathfrak{v}_1''^{\,n_1''}\,\mathfrak{v}_2''^{\,n_2''} \ldots \mathfrak{v}_a''^{\,n_a''}}{\mathfrak{v}_1'^{\,n_1'}\,\mathfrak{v}_2'^{\,n_2'} \ldots \mathfrak{v}_b'^{\,n_b'}} + J\vartheta \int \frac{C_v' - C_v'}{\vartheta} d\vartheta$$
$$- \vartheta(\mathfrak{H}'' - \mathfrak{H}') - (\mathfrak{U}'' - \mathfrak{U}'),$$

worin nach

$$59)\qquad \mathfrak{V} = \sum_{k=1}^{k=a} n_k'' \mathfrak{v}_k'' - \sum_{k=1}^{k=b} n_k' \mathfrak{v}_k'$$

ist. Die $\mathfrak{H}$ sind nur Function der $\mathfrak{v}$, nicht von ϑ.

Wir gehen nochmals zurück auf die Beziehung für eine einzelne Substanz. Es ist nach 53)

$$\frac{\partial F}{\partial v} = -R\frac{\vartheta}{v} - \vartheta J \int \frac{\partial c_v}{\partial v}\frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{\partial U}{\partial v} + \vartheta \frac{\partial H}{\partial v},$$

somit wegen $p = -\dfrac{\partial F}{\partial v}$

60) $$p = + \frac{R\vartheta}{v} + \vartheta J \int \frac{\partial c_v}{\partial v} \frac{d\vartheta}{\vartheta} - \frac{\partial U}{\partial v} - \vartheta \frac{\partial H}{\partial v}.$$

Bei idealen Gasen ist $\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$, somit auch $\frac{\partial H}{\partial v} = 0$. Allgemein nimmt nun Lewis an, dass zwar c_v von v, nicht jedoch von ϑ abhängt; da nun H auch nur Function von v ist, so setzt er der obigen Formel entsprechend

61) $$p = \frac{R\vartheta}{v - f(v)} - \frac{\partial U}{\partial v},$$

was eine Art Zustandsgleichung ist, und erhält nun im Falle einer Flüssigkeit und ihres Dampfes

62) $$F_1 - F_2 = \int_{v_2}^{v_1} \frac{R\vartheta\, dv}{v - f(v)} + (U_2 - U_1).$$

Die weiteren Folgerungen, die Lewis aus dieser Gleichung unter Einführung vieler Vernachlässigungen zieht, kann ich übergehen, er bezeichnet sie selbst als mit der Erfahrung nicht in Einklang. Erinnern wir uns aber der Gleichung 26) auf Seite 429 des ersten Bandes, so würde folgen

$$0 = p\,(v_1 - v_2) - \int_{v_2}^{v_1} \frac{R\vartheta\, dv}{v - f(v)} + (U_2 - U_1)$$

oder zufolge der Gleichung 25) an gleicher Stelle

$$Jr = R\vartheta \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v - f(v)} = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta \int_{v_2}^{v_1} \frac{dv}{v - f(v)}$$

eine Gleichung für die latente Wärme. Für alle Stoffe, für welche das Trouton'sche Gesetz gilt, müsste dann $\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v - f(v)}$ einen und denselben Werth bei der Siedetemperatur unter gleichem Druck haben. Lewis nimmt an, dass $f(v)$ so klein gegen v ist, dass man von seiner Veränderlichkeit absehen darf. Dann wäre

$$\log \frac{v_1 - b}{v_2 - b} = Const,$$

also $v_1 - b = A\,(v_2 - b)$, die Dampfdichte also eine lineare Function der Flüssigkeitsdichte, was aber der Erfahrung nicht entspricht. Also nützen diese letzteren Betrachtungen in unserem Falle wenig, man kann über die allgemeine Gleichung 58) nicht hinaus, welche für eine Flüssigkeit und ihren Dampf ergiebt

$$63)\quad p\,(n_1 m_1 v_1 - n_2 m_2 v_2) = \overline{R}\vartheta\,(n_1 m_1 \log v_1 - n_2 m_2 \log v_2)$$
$$- J\vartheta \int [n_1 m_1 (c_v)_1 - n_2 m_2 (c_v)_2] \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \vartheta\,(n_1 m_1 H_1 - n_2 m_2 H_2)$$
$$+ (n_1 m_1 U_1 - n_2 m_2 U_2).$$

Die Grösse $n_1 m_1 (c_v)_1 - n_2 m_2 (c_v)_2 = 0$ zu setzen, wie es Lewis thut, ist kaum zulässig, und gewonnen wird damit auch nur wenig, da die Functionen H doch nicht bekannt sind. Also haben die vorstehenden Entwickelungen zunächst nur theoretisches Interesse, wenigstens für Flüssigkeiten und Dämpfe. Im kritischen Zustande ist $v_1 = v_2$, ebenso $U_1 = U_2$, $(c_v)_1 = (c_v)_2$, somit auch $H_1 = H_2$; mehr lässt sich über diese Function nicht aussagen, höchstens noch, dass sie nur von ϑ abhängt.

Zuletzt habe ich noch einige Beziehungen zu erwähnen, welche zuerst Herr Wiebe[1]) entdeckt hat. Multiplicirt man die Siedetemperatur mit der wahren Ausdehnung einer Molekel der Flüssigkeit bei dieser Temperatur, so erhält man Zahlen, welche ganze Vielfache einer Zahl sind, die etwa 0,0036 beträgt. So ist:

Substanz	$\frac{d\mathfrak{v}}{d\vartheta}$	ϑ	$\frac{d\mathfrak{v}}{d\vartheta}\vartheta$	$\frac{d\mathfrak{v}}{d\vartheta}\vartheta = n\beta$
Schwefel	0,003015	722	2,17683	600 × 0,003628
Selen	0,001872	975	1,82520	500 × 0,003650
Tellur	0,001029	1421	1,46221	400 × 0,003655
Zink	0,000795	1315	1,04543	300 × 0,003485
Cadmium	0,001188	1135	1,34838	400 × 0,003371

Hiernach wäre

$$64)\quad \vartheta \frac{d\mathfrak{v}}{d\vartheta} = n\beta.$$

n ist eine ganze Zahl, und β nimmt Herr Wiebe als dem Ausdehnungscoëfficienten 0,00366 der idealen Gase gleich an, was annähernd zutrifft. Eine entsprechende Beziehung soll für die Schmelztemperatur bestehen, darauf werden wir später zu sprechen kommen.

de Heen[2]) hat ein Gesetz aufgestellt, welches dem Wiebe'schen gleichkommt, sich aber auf den gewöhnlichen wahren Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur bezieht. Für homologe chemische Verbindungen soll $\vartheta \frac{dv}{d\vartheta}$ einen und denselben

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1878, S. 788 ff.
[2]) Physique comparée, 1888, S. 169.

Werth haben. Zur Bestätigung dieses Gesetzes bringt er zahlreiche Beispiele bei. So liegt jenes Product

bei den Alkoholen	zwischen	0,354	und	0,387
„ „ Chloriden der Alkohole .	„	0,420	„	0,437
„ „ Bromiden „ „ .	„	0,413	„	0,422
„ „ Jodiden „ „ .	„	0,394	„	0,399
„ „ Formiaten „ „ .	„	0,427	„	0,441
„ „ Acetaten „ „ .	„	0,432	„	0,448
„ „ Propionaten „ .	„	0,440	„	0,456
„ „ Butyraten „ „ .	„	0,451	„	0,465
„ „ Valeraten „ „ .	„	0,443	„	0,463
„ „ Benzoaten „ „ .	„	0,424	„	0,447
„ „ Oxalaten „ „ .	„	0,481	„	0,490
„ „ Kohlenwasserstoffen . .	„	0,434	„	0,460
„ „ Fettsäuren [1]	„	0,412	„	0,479
„ $PbCl_3$, $SbCl_3$, $AsCl_3$ . . .	„	0,394	„	0,398
„ $TiCl_4$, CCl_4, $SnCl_4$, $SiCl_4$.	„	0,402	„	0,440

Angenähert stimmt also die de Heen'sche Regel. Gleichwohl wird man geneigt sein, das Wiebe'sche Gesetz als das rationellere zu bezeichnen. Ausnahmen von beiden Gesetzen scheinen sicher festgestellt zu sein.

Der Vorgang der Verdampfung wird in der kinetischen Theorie der Substanzen nach Clausius in folgender Weise aufgefasst. Da die Molekeln alle möglichen Geschwindigkeiten haben, werden unter den über die Oberfläche der Flüssigkeit hinaus sich bewegenden auch solche sein, welche die Wirkungssphäre dieser Oberfläche verlassen. Diese werden dann in dem Raume über der Flüssigkeit als Dampfmolekel sich weiter bewegen. Im Laufe der Zeit wird die Flüssigkeit auf diese Weise mehr und mehr Molekeln verlieren. Ist der Raum über der Flüssigkeit frei, so können sich die Dampfmolekeln verlieren, und die Flüssigkeit verdunstet allmählich ganz. Ist dieser Raum geschlossen, so füllt er sich mit Molekeln mehr und mehr. Sobald jedoch die Zahl der Molekeln darin wächst, werden darunter einige sein, welche, von den anderen gestossen, in die Wirkungssphäre der Flüssigkeit und zuletzt in diese selbst zurückkehren. Wenn schliesslich in der Zeiteinheit ebenso viele Molekeln in den Dampfraum hinein gelangen, als aus diesem Raume in die Flüssigkeit zurückkehren, ist nach aussen Gleichgewicht erreicht, der Dampf ist gesättigt, hat einen bestimmten Druck und die Temperatur der Flüssigkeit.

Stefan [2] hat nun darauf hingewiesen, dass unter der Annahme, dass die Anziehung der Dampfmolekeln auf einander gegen die der

[1] Jedoch Ameisensäure 0,370.
[2] Wiedem. Ann. Bd. 29, S. 658.

Flüssigkeitsmolekeln zu vernachlässigen ist, bei einer Flüssigkeit, die eben begrenzt ist, ebenso viel Arbeit erforderlich ist, ein Theilchen aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen, als es weiterhin von dieser Oberfläche ausser der Wirkungssphäre der Flüssigkeit zu bringen. Bei concaver Oberfläche findet diese Gleichheit nicht statt, vielmehr ist die zweite Arbeit grösser als die erstere, weshalb auch die Dampfdichte über einer concaven Fläche kleiner ausfällt als über einer ebenen (S. 71). Das Umgekehrte findet statt bei convexer Oberfläche. Ist nun S die von der Flüssigkeit auf ein Theilchen von der Masseneinheit ausgeübte Molekularkraft, ds der Weg des Theilchens, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, so haben wir für jene Arbeit

65) $$A = \int \varrho S ds.$$

Nach den Gesetzen der Hydrodynamik ist aber $\varrho S ds$ die Druckänderung dp beim Uebergange von s nach $s + ds$, also bekommen wir, wenn die Dichte innerhalb der Flüssigkeit nicht variirt:

66) $$p_2 - p_1 = \varrho \int S ds = \varrho B.$$

Der Weg s ende in der Oberfläche und beginne in einer Entfernung gleich dem Wirkungsradius unterhalb derselben, dann ist B äquivalent der Verdampfungswärme, und die obige Stefan'sche Gleichung lehrt den molekularen Druck innerhalb der Flüssigkeit kennen, wenn der in der Oberfläche gegeben ist. Stefan wendet die Formel auf Aether an, setzt $\varrho = 0{,}73$, $B = 3526$ (wobei der Druck einer Atmosphäre auf ein Quadratcentimeter als Einheit genommen ist) und berechnet so $p_2 = 2574$ Atmosphären, wofür früher (S. 71) nach van der Waals ein anderer Werth namhaft gemacht ist. Eine noch grössere Zahl für p_2 ergiebt sich, wenn man die Dichte als variabel ansieht.

Stefan hat sodann den Vorgang der Verdampfung wie einen solchen der Diffusion der Dampfmolekeln durch Dampfmolekeln selbst, oder falls die Verdampfung in einem besonderen Gase vor sich geht, durch dieses Gas (Luft) behandelt. Demnach finden hier die in Abschnitt 43 des ersten Bandes entwickelten Gleichungen Anwendung.

Stefan behandelt den besonderen Fall, dass die Verdampfung in einer oben offenen Röhre stattfindet, an deren Mündung der Dampf stets (etwa durch einen dagegen quer geblasenen Luftstrom) entfernt wird, so dass schon unmittelbar über dieser Mündung Dampf nicht mehr vorhanden ist. Die Dichte des Dampfes nimmt dann von der Flüssigkeitsoberfläche nach der Röhrenmündung hin ab. Unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche wird sie den ihr bei der betreffenden Temperatur zukommenden Betrag haben, an der Röhrenmündung wird sie Null sein. Die Grössen sollen dieselbe Bedeutung haben wie die in Abschnitt 43 gleichbezeichneten.

n_1, u_1 sollen sich auf den Dampf, n_2, u_2 auf das Gas beziehen, in welches der Dampf sich verbreitet. Die x-Axe (Axe der Röhre) beginne

in der Röhrenmündung, von dort bis zur Flüssigkeitsoberfläche sei die Strecke h, die Zahl der Dampfmolekeln in der Röhre bei $x = h$, an der Flüssigkeitsoberfläche, bezogen auf Streckeneinheit, sei N_1. Verdunstet innerhalb der Zeit dt von der Flüssigkeit eine Strecke dh, so nimmt die Zahl der Dampfmolekeln daselbst zu um $\frac{N\,dh}{dt}\,dt$, zugleich diffundiren jedoch Dampfmolekeln in das Gas hin und Gasmolekeln in den Dampf. Es bleiben aber von den Dampfmolekeln N_1 Molekeln zurück, also diffundiren $(N - N_1)\frac{dh}{dt}\,dt$ Dampfmolekeln aus dh heraus, und es wird bei $x = h$

$$67_1)\qquad n_1 u_1 = -(N - N_1)\frac{dh}{dt}.$$

Von dem Gase werden entgegengerichtet so viele Molekeln diffundiren, dass die Zahl n aller Molekeln an der Flüssigkeitsoberfläche erhalten bleibt, da sich sonst nichts geändert hat, somit muss sein:

$$67_2)\qquad n_2 u_2 = (n - N_1)\frac{dh}{dt},$$

und wir bekommen

$$68_1)\qquad n_1 u_1 + n_2 u_2 = (n - N)\frac{dh}{dt},$$

somit:

$$68_2)\qquad n_2 u_2 = (n - N)\frac{dh}{dt} - n_1 u_1.$$

Nun ist aber (Bd. 1, S. 346, Gleichung 18_1):

$$69)\qquad D\frac{\partial n_1}{\partial x} + \frac{n_1 n_2}{n}(u_1 - u_2) = 0,$$

also nach Einsetzung des Werthes von $n_2 u_2$, wegen $n_1 + n_2 = n$:

$$70)\qquad D\frac{\partial n_1}{\partial x} + n_1 u_1 + \frac{N - n}{n}\,n_1\frac{dh}{dt} = 0.$$

Differenziren wir diese Gleichung nach x und beachten, dass nach Gleichung 20) auf Seite 347 des ersten Bandes

$$71)\qquad \frac{\partial(n_1 u_1)}{\partial x} = -\frac{\partial n_1}{\partial t}$$

sein muss, so folgt

$$71_1)\qquad \frac{\partial n_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{N - n}{n}\frac{\partial n_1}{\partial x}\frac{dh}{dt}.$$

Das Integral dieser Gleichung muss für $x = 0$, $n_1 = 0$; für $x = h$, $n_1 = N_1$ geben. Ferner ebenfalls für $x = h$; $n_1 u_1 = -(N - N_1)\frac{dh}{dt}$,

also muss

72) $$D\frac{\partial n_1}{\partial x}=\frac{n-N_1}{n}N\frac{dh}{dt};\; x=h$$

sein. Stefan, der alle diese Gleichungen abgeleitet hat, findet als Integral, welches der Differentialgleichung 71_1) und allen drei Bedingungen genügen kann,

73) $$n_1=A\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}e^{-z^2-2\alpha\beta z}\,dz,\; h=2\alpha\sqrt{Dt},\; \beta=\frac{N-n}{n}.$$

Für $x=0$ ist offenbar $n_1=0$, für $x=h$ bekommt man wegen des Werthes von h

74) $$N_1=A\int_0^{\alpha}e^{-z^2-2\alpha\beta z}\,dz$$

als Beziehung zwischen A und α. Ferner ist zu Folge der Gleichung 72) für $x=h$

75) $$Ae^{-\alpha^2-2\alpha^2\beta}=2\alpha N\frac{n-N_1}{n}.$$

Diese in Verbindung mit der vorletzten Gleichung giebt eine Gleichung für α allein, nämlich

76) $$\alpha e^{\alpha^2+2\alpha^2\beta}\int_0^{\alpha}e^{-z^2-2\alpha\beta z}\,dz=\frac{nN_1}{2N(n-N_1)}.$$

Stefan nimmt nun an, dass die Diffusion des Dampfes durch das Abblasen an der Röhrenmündung so unterstützt wird, dass, was an Dampf in der Zeiteinheit gebildet wird, sehr gross ist gegen Dampf und Luft zusammen, die auf der Flüssigkeitsoberfläche lagern; alsdann wird n gegen N sehr gross sein, also auch $\beta=\frac{N-n}{n}$ eine bedeutende Zahl angeben, so dass man z^2 gegen $2\alpha\beta z$ fortlassen kann und ebenso α^2 gegen $2\alpha^2\beta$. Alsdann geht die Gleichung für α über in

$$\alpha e^{2\alpha^2\beta}\int_0^{\alpha}e^{-2\alpha\beta z}\,dz=\frac{e^{2\alpha^2\beta}-1}{2\beta}=\frac{nN_1}{2N(n-N_1)}$$

und zufolge des Werthes von β in

$$2\alpha^2=\frac{n}{N-n}\log\frac{n(N-N_1)}{N(n-N_1)},$$

womit sich dann ergiebt

77_1) $$h^2=\frac{nDt}{2N}\log\frac{n}{n-N_1}.$$

Seien m, ϱ Molekulargewicht und Dichte der Flüssigkeit, m, ϱ_1 die gleichen Grössen für den Dampf, dann wird $\varrho = Nm$, $\varrho_1 = nm$ und indem wir den Dampf wie ein Gas behandeln, können wir setzen

$$nm = \varrho_1 = \varrho_0 \frac{p\vartheta_0}{p_0\vartheta}.$$

Da ferner N_1 in derselben Weise proportional dem Druck P des gesättigten Dampfes ist wie n dem beobachteten Druck, so geht die Formel über in

$$77_2)\qquad h^2 = \frac{\varrho_0}{2\varrho}\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\frac{pDt}{p_0}\log\frac{p}{p-P_1}.$$

Die Gleichung stellt fest, in welcher Weise der Flüssigkeitsspiegel sich in Folge der fortschreitenden Verdampfung unter den angegebenen Bedingungen senkt. Sie ist einer Prüfung durch den unmittelbaren Versuch vom Urheber selbst und von anderen Forschern unterzogen worden [1]). Früher hatte Dalton angenommen, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit der Dampfspannung direct, dem Luftdruck umgekehrt proportional sein sollte. Dieses weicht von der obigen Formel ganz und gar ab und ist auch durch die vorbezeichneten Versuche dem Stefan'schen Gesetz gegenüber als unzureichend erwiesen worden. Doch hängt freilich vieles von den Bedingungen ab, unter denen die Verdampfung vor sich geht und die von den zur Ableitung der Formel angenommenen selbstverständlich beliebig abweichen können. Insbesondere soll nach Blasius [2]) der Einfluss der Schwere des Dampfes, dem in Stefan's Theorie keine Rechnung getragen ist, während doch die Röhren vertical stehen müssen, keineswegs zu vernachlässigen sein.

– – — –

Ueber die zweite Grenztemperatur der Flüssigkeiten, die Erstarrungstemperatur, wird im nächsten Capitel gehandelt werden. Hier ist nur Folgendes zu bemerken. Wie Flüssigkeiten Siedeverzögerungen erfahren können, so auch Erstarrungsverzögerungen, sie vermögen unter Umständen noch weit unterhalb ihrer normalen Erstarrungstemperatur noch als Flüssigkeiten bestehen zu bleiben. Sie sind dann unterkühlt.

Die normale Erstarrungstemperatur fällt, wie alle Erfahrungen lehren, durchgängig mit der normalen Schmelztemperatur des festen Körpers, zu dem die Flüssigkeit erstarrt, zusammen. Wird nun unterkühlte Flüssigkeit zum Erstarren gebracht, so entwickelt sie bei dem Uebergang in den festen Zustand so viel Wärme, dass ihre Temperatur zur normalen Erstarrungstemperatur ansteigt. Es muss also innere Energie dabei frei werden,

[1]) Winkelmann, Wiedem. Ann. Bd. 33, S. 445 ff.
[2]) Wiedem. Ann. Bd. 40, S. 691 ff.

und hieraus folgt, dass Flüssigkeiten selbst unterkühlt immer noch mehr innere Energie besitzen als die entsprechenden festen Substanzen. Die theoretische Grenze der Unterkühlung ist offenbar gegeben, wenn die Flüssigkeit noch gerade einen solchen Energieüberschuss hat, dass dieser hinreicht, beim Erstarren ihre Temperatur bis zur normalen Erstarrungstemperatur zu heben. Nennen wir U_3 die innere Energie des festen Körpers, so wäre bei der Erstarrungstemperatur

78) $$U_2 - U_3 > 0,$$

und es bedeutet überhaupt $U_2 - U_3$ die innere Schmelzwärme, genau so wie $U_1 - U_2$ die innere Verdampfungswärme war. Nennen wir diese innere Schmelzwärme ϱ', so wäre hiernach ϱ' positiv und

79) $$U_2 - U_3 = J\varrho'.$$

Die tiefstmögliche Unterkühlungstemperatur ist dann gegeben durch die Gleichung

80) $$\int_{\vartheta_u}^{\vartheta_n} c\,d\vartheta = \varrho',$$

woselbst ϑ_n die normale Erstarrungstemperatur, ϑ_u die tiefstmögliche Unterkühlungstemperatur und c die specifische Wärme der Flüssigkeit bedeutet. Ist letztere constant, so hat man

81) $$\vartheta_n - \vartheta_u = \frac{\varrho'}{c}, \quad \vartheta_u = \vartheta_n - \frac{\varrho'}{c}.$$

ϱ' ist, soviel bekannt, immer positiv, also auch $\vartheta_n - \vartheta_u$; überschmolzen kann also eine Substanz nicht werden. Doch soll das Hydrat $NaCl + 2H_2O$, welches bei -12^0 C. schmilzt, unter Umständen noch bei $+15^0$ fest sein. Das wäre das Gegenstück zur Unterkühlung und ganz anormal, wenn nicht etwa chemische Umwandlung stattfindet. Die Gleichung 80) lehrt noch, dass, je geringer die innere Schmelzwärme, desto geringer auch die mögliche Unterkühlung ist. Gäbe es Flüssigkeiten, welche gar keine Wärme entwickeln, wenn sie erstarren, so wäre für sie $U_1 = U_2$ und $\vartheta_u = \vartheta_n$, diese liessen sich also überhaupt nicht unterkühlen. Unterhalb der tiefstmöglichen Unterkühlungstemperatur kann eine Flüssigkeit nicht bestehen, ohne zu erstarren, das ist also eine Art kritischer Temperatur, aber selbstverständlich nur eine Art kritischer Temperatur; die wirkliche kritische Temperatur zwischen dem flüssigen und festen Zustande (und zwischen dem gasförmigen und festen) ist in ganz anderer Weise zu definiren, nämlich so wie die zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande. Sie wird im nächsten Capitel behandelt werden. Uebrigens ist diese tiefste Unterkühlungstemperatur kaum für eine Substanz bekannt, für Wasser ist sie von Grätz zu etwa -27^0 C. geschätzt worden, was aber wohl nur die praktisch tiefst erreichbare Grenze ist, theoretisch wird sie viel tiefer heruntergehen. Welche Bedeutung sie in

der Theorie der Reibung der Flüssigkeiten gewonnen hat, ist Seite 80 aus einander gesetzt.

Die Unterkühlung einer Flüssigkeit ist, wie die Siedeverzögerung, nur möglich, sie tritt nur unter besonderen Umständen ein, namentlich wenn die Flüssigkeit frei von Erschütterungen und katalytischen Wirkungen gehalten wird. Wasser ist bis zu -20^0 unterkühlt worden. Phosphor bis $+24^0$ bei einer normalen Erstarrungstemperatur von $+44^0$, Schwefel gar bis $+20^0$, obwohl die normale Erstarrungstemperatur 110^0 beträgt. Das Verhalten des Schwefels ist auffallend, und nach der Grösse seiner Schmelzwärme nicht zu erwarten. Aber Schwefel ist ja eine sehr capriciöse Substanz, die in allen möglichen Modificationen existirt.

Den normalen Siedepunkt ϑ_s mit dem normalen Erstarrungspunkt ϑ_n hat Herr Wiebe[1]) durch eine sehr einfache Beziehung verbunden. Ist nämlich $\bar{c}$ die mittlere specifische Wärme zwischen ϑ_n und ϑ_s, so soll sein

82) $$2\alpha m \bar{c}(\vartheta_s - \vartheta_n) = 2\alpha m \bar{c}(t_s - t_n) = 1.$$

α bedeutet die mittlere Ausdehnung zwischen ϑ_n und ϑ_s bezogen auf Volumeneinheit. Folgende Zusammenstellung dient zur Stütze:

Element	m	α	$\bar{c}$	t_s	t_n	$2\alpha m \bar{c}(t_s - t_n)$
S	31,98	0,000 2670	0,1710	447	113,6	1,02
Se	78,00	0,000 1696	0,0801	700	217	1,01
P	30,96	0,000 3556	0,1900	278	44,5	1,02
Hg	199,8	0,000 1882	0,0333	355,8	— 40	1,01

Die Zahlen der letzten Columne sind sich fast gleich. Ist v_s das Volumen der Flüssigkeit bei ϑ_s, v_n das bei ϑ_n, so können wir auch schreiben $v_s - v_n = v_n \alpha(\vartheta_s - \vartheta_n)$. Nach Wiebe wäre also auch

$8 3_1$) $$m\frac{v_s - v_n}{v_n}\bar{c} = Const.$$

oder

83_2) $$\frac{v_s - v_n}{v_n}\bar{\mathfrak{g}} = Const.,$$

woselbst $\bar{\mathfrak{g}}$ die mittlere molekulare Wärme bedeutet. Die mittlere molekulare specifische Wärme der Flüssigkeiten zwischen der normalen Erstarrungstemperatur und Siedetemperatur verhielte sich also bei verschiedenen Substanzen umgekehrt proportional deren Ausdehnung (bezogen auf Volumeneinheit) zwischen den genannten Temperaturen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1879, S. 788.

Elftes Capitel.

Die festen Körper.

---

63. Zustandsgleichung der festen Körper.

Ueber die Zustandsgleichung der festen Körper ist nicht viel bekannt. Früher war man geneigt, die festen Körper als Aggregate von Molekeln anzusehen, welche sich zwar ebenfalls bewegen, aber nicht in herumschweifender Weise, sondern um bestimmte Gleichgewichtslagen. Es sollte sich also um Schwingungen um feste Lagen handeln, die jedoch darin mit den Molekularbewegungen der flüssigen und gasförmigen Molekeln Aehnlichkeit haben sollten, dass die Bahnen sich ständig verlegten und dass die Geschwindigkeiten ständig variirten. Dass solche geordnete Schwingungen in einer festen Substanz möglich sind, ist aus der Wellenlehre des Lichtes bekannt. Hier handelt es sich um ungeordnete Schwingungen, wo weder zwischen den Bahnen der einzelnen Molekeln räumlich, noch zwischen den Bahnen derselben Molekel zeitlich irgend eine Beziehung besteht.

Nun tritt aber noch eine Schwierigkeit auf, deren man nicht so leicht Herr werden kann. Wenn ein Körper um eine Lage schwingen soll, so muss er entweder dazu äusserlich gezwungen sein, wie etwa eine Violinsaite, die an beiden Enden befestigt ist, oder es muss eine Kraft da sein, die ihn immer in die Gleichgewichtslage zurückzieht, also ihren Sitz in der Gleichgewichtslage hat. Der Unterschied ist augenscheinlich; im ersten Falle ist keine solche Kraft vorhanden, die Theilchen einer Violinsaite werden nicht in die Gleichgewichtslage gezogen, es sind vielmehr sämmtliche Kräfte innerhalb der Saite, welche der Dehnung der Saite widerstreben und deren Wirkung in steter Zusammenziehung der Saite sich äussert, wodurch diese nach einer Dehnung wieder stetig kürzer wird und, indem die seitlichen Kräfte an jeder Stelle in Folge der Krümmung der Saite auch quer zur Saite gerichtete Kräfte geben, demnach der früheren Lage zustrebt; von dieser Lage aus gehen keine Kräfte, die sie dahin zurückziehen. Schwingt dagegen eine Magnetnadel auf einer Spitze, so wird sie durch

eine bestimmte Kraft, den Erdmagnetismus, in die Gleichgewichtslage zurückgeführt. Freie Körper können offenbar nur in Folge einer Kraft um eine Gleichgewichtslage schwingen. Was soll das nun für eine Kraft sein bei einer Molekel, die im Inneren einer Substanz schwingt? Wir nehmen gewöhnlich an, dass alle auf eine Molekel wirkenden Kräfte von den umgebenden Molekeln herrühren. Es kann also wohl eine Molekel zu einer anderen Molekel hinschwingen, wenn diese ihr näher ist als alle anderen Molekeln, aber das ist durchaus verschieden von dem Schwingen um eine Gleichgewichtslage. Hiernach werden sich die Molekularbewegungen in festen Substanzen von denen in Flüssigkeiten nur dadurch unterscheiden, dass die Molekeln bei jenen an ein Bewegungsgebiet gebannt sind, innerhalb eines bestimmten Gebietes, wie man sich ausgedrückt hat, hin und her schwanken, bei diesen dagegen ihr Bewegungsgebiet beliebig ändern können und auch ändern.

Nun neigt man aber neuerdings auf Grund gewisser elektrischer Erscheinungen der Ansicht zu, dass auch bei festen Substanzen die Molekeln nicht auf bestimmte Bewegungsgebiete beschränkt sind, sondern dass sie auch in Schwärmen durch die Substanzen ziehen. Bei dieser Ansicht müssen wir dann freilich weiter annehmen, dass diese Schwarmbewegung weit langsamer vor sich geht als die zitternde Bewegung einer Molekel an Ort und Stelle, denn sonst wäre nicht zu erklären, warum man diese Schwarmbewegung durch äussere Einflüsse ordnen kann, ohne dass gleichwohl die Eigenschaften der Substanzen irgend eine Aenderung erfahren.

Durch diese Erweiterung der Bewegung in festen Substanzen sind letztere aber qualitativ den Flüssigkeiten und Gasen näher gebracht und da das Virialprincip ein sehr allgemeines ist (Seite 44 des ersten Bandes), so sollten hiernach die aus diesem abgeleiteten Zustandsgleichungen auch für feste Substanzen gelten, wenn auch mit anderen Constanten und vielleicht auch in vereinfachter Form.

Erübrigt sich hiernach anscheinend ein besonderes Eingehen auf die Molekularbewegung fester Substanzen, so ist es gleichwohl nicht ohne Interesse, bestimmte Ansichten hierüber zu verfolgen. Früher nahm man also an, dass die Molekeln in festen Substanzen sich so bewegen, als wenn sie durch irgend eine Kraft in die Gleichgewichtslage zurückgezogen werden; sie sollten also in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes um eine bestimmte Stelle schwingen. Es sei r der Abstand einer Molekel zur Zeit t von der Gleichgewichtslage, μ die Dichte der Substanz, $f(r)$ die Kraft, welche die Molekel scheinbar in die Gleichgewichtslage zurückführt, dann ist, wie man unter den üblichen Annahmen über die molekularen Kräfte und molekularen Bewegungen leicht nachweisen kann, wenn von Stössen abgesehen wird, nach irgend einer Richtung u

$$1)\qquad \frac{d^2 u}{d t^2} = -\frac{4}{3}\pi \mu u \int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\, d r.$$

Δ_1 ist der mittlere Abstand zweier Molekeln, Δ bedeutet eine Grösse, über welche hinaus $f(r)$ stets Null ist, statt Δ kann auch beliebig ∞ gesetzt werden. Der Charakter der Bewegung ist bestimmt durch die Grösse Δ_1. Ist $\Delta_1 \geqq \Delta$, so ist die Bewegung einfach eine gleichförmig translatorische, wie sie bei Gasen stattfinden soll. Ist $\Delta_1 < \Delta$, so kann die Bewegung eine Schwingung sein oder eine Exponentialbewegung, je nachdem das Integral positive oder negative Werthe ergiebt. Ersteres ist zu erwarten für $f(r) > 0$, wodurch eine anziehende Kraft festgesetzt ist, letzeres für $f(r) < 0$. Bekanntlich ist früher angenommen worden, dass die molekularen Kräfte nicht lediglich in Anziehung bestehen sollen, sondern zunächst in Anziehungen, dann jedoch bei allzu verringertem Abstande der Molekeln in Abstossungen. Bei zu starker Compression könnte hiernach die stabile Schwingungsbewegung in eine labile Exponentialbewegung übergehen, welche die Molekeln aus einander treibt, sobald die comprimirende oder sonst wie zusammenhaltende Kraft aufhört zu wirken.

Für die stabile Bewegung haben wir

$$2)\qquad u = A \sin \frac{2\pi}{T}(t + t_0), \quad \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{4}{3}\pi\mu \int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\, d r.$$

Die zweite Gleichung bestimmt die Schwingungszeit. Die Kraft $f(r)$ soll ein Potential φ haben, dann wird

$$3_1)\qquad \int r f(r)\, d r = \Delta \varphi(\Delta) - \Delta_1 \varphi(\Delta_1) - \int_{\Delta_1}^{\Delta} \varphi(r)\, d r,$$

und indem wir nach dem Taylor'schen Satz entwickeln, also

$$\varphi(r) = \varphi(\Delta) + (r - \Delta)\frac{\partial \varphi}{\partial \Delta} + \frac{(r-\Delta)^2}{2!}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Delta^2} + \cdots$$

setzen, geht das Integral über in

$$\int_{\Delta_1}^{\Delta} \varphi(r)\, d r = (\Delta - \Delta_1)\varphi - \frac{(\Delta_1 - \Delta)^2}{2!}\frac{\partial \varphi}{\partial \Delta} - \frac{(\Delta_1 - \Delta)^3}{3!}\frac{\partial^2 \varphi \ldots}{\partial \Delta^2}$$

und es folgt

$$\int_{\Delta_1}^{\Delta} r f(r)\, d r = \Delta_1[\varphi(\Delta) - \varphi(\Delta_1)] + \sum_{k=2}^{k=\infty} \frac{(\Delta_1 - \Delta)^k}{k!}\frac{\partial^{k-1}\varphi}{\partial \Delta^{k-1}}.$$

[illegible] $\varphi(\Delta) = 0$, ebenso $\frac{\partial \varphi}{\partial \Delta} = 0$, es bleibt also

$$3_3)\qquad \int_{\varDelta_1}^{\varDelta} r f(r)\, d r = -\varDelta_1 \varphi(\varDelta_1) + \sum_{k=3}^{k=\infty} \frac{(\varDelta_1 - \varDelta)^k}{k!} \frac{\partial^{k-1} \varphi}{\partial \varDelta^{k-1}}.$$

$\varDelta_1$ sollte der mittlere Abstand der Molekeln von einander sein, demnach ist $\varDelta_1$ proportional $v^{\frac{1}{3}}$ anzusetzen, und es folgt hieraus

$$4_1)\qquad \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v},$$

wo F die durch die vorletzte Gleichung bestimmte Function ist. Die nächstliegende Annahme wäre, dass F als Potenzreihe dargestellt werden darf, wir hätten dann

$$4_2)\qquad \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = \frac{\Sigma a_k v^{\frac{k}{3}}}{v} = \mu \Sigma a_k \mu^{-\frac{k}{3}},$$

wodurch die Schwingungszeit als Function der Dichte festgesetzt wäre. Innerhalb gewisser Grenzen wird eine solche Darstellung wohl zulässig sein.

Ist nun die Bewegung einer Molekel nach keiner Richtung hin beschränkt, so giebt T auch die wirkliche Dauer der Schwingung. Wenn jedoch die Molekeln gegen einander stossen — thatsächlich oder indem sie sich gegenseitig nicht zu nahe kommen lassen —, muss die wirkliche Schwingungsdauer Θ kleiner sein als T und ebenfalls die wirkliche Schwingungsweite kleiner als die Amplitude A. Alsdann ist aber diese Schwingungsweite gleich $2\varDelta_1$, also haben wir die Beziehung

$$5)\qquad \varDelta_1 = A \sin \frac{2\pi}{T} \frac{\Theta}{4},$$

und die lebendige Kraft wäre

$$6_1)\qquad \bar{\vartheta} = \frac{m}{2} \left(\frac{2\pi A}{T}\right)^2 \frac{1}{\frac{\Theta}{4}} \int_0^{\frac{\Theta}{4}} \cos^2 \frac{2\pi t}{T}\, d t.$$

Setzen wir diese lebendige Kraft proportional der absoluten Temperatur, so hätten wir

$$6_2)\qquad \vartheta = C \frac{m}{2} \left(\frac{2\pi A}{T}\right)^2 \left(1 + \frac{\sin \frac{2\pi}{T} \frac{\Theta}{2}}{\frac{2\pi}{T} \frac{\Theta}{2}}\right).$$

Die Gleichungen 5) und 6_2) dienen zur Ermittelung von A und namentlich Θ, und es folgt aus ihnen, dass Θ eine Function von Volumen und Temperatur sein wird, was von vornherein zu erwarten stand. Wenn die Molekeln ausschwingen, ist $\Theta = T$, die Gleichung 5) fällt

fort und die Gleichung 6_2) dient nur zur Ermittelung von A. T kann sich mit ϑ ebenfalls ändern, nothwendig ist dieses aber nicht, so lange wenigstens nicht, als nicht die Molekeln gegen einander stossen. Ist A so gross geworden, dass Zusammenstösse vorfallen (z. B. bei Erwärmung unter Constanthaltung des Volumens), dann tritt die Bedeutung von Θ ein, und diese Grösse kann und wird mit der Temperatur sich ändern. Man sieht, wie genau die verschiedenen Fälle aus einander gehalten werden müssen.

Wir wenden nun den Ausdruck VIII a) auf S. 32, Bd. I für die Entropie an, indem wir zugleich die mittlere lebendige Kraft durch die Temperatur ersetzen. Dann ist

7) $$S = S_0 + B \log (\vartheta \Theta)^2.$$

Wir nehmen an, dass die Molekeln ausschwingen können, es geht dann Θ über in T, und demnach wird

8) $$S = S_0 + B \log \left(\vartheta^2 \frac{4 \pi^2 v}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}\right).$$

Bilden wir jetzt die Grösse c_ϑ, so ist nach 12) auf S. 77 von Bd. I:

9) $$c_\vartheta = \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta B \frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v} \frac{d}{d v} \left(\frac{v}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}\right).$$

Andererseits ist nach 58) auf S. 86 von Bd. I:

$$c_\vartheta = \frac{1}{J} \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

also bekommen wir allgemein

10) $$p = F_1(v) + \vartheta F_2(v).$$

F_1, F_2 sind Functionen von v. Ramsay und Young haben bereits vermuthet, dass Gleichungen dieser Form für Flüssigkeiten und Dämpfe zutreffen, sie finden sich also auch für feste Körper. Jedoch dürfen freilich die so vagen Annahmen, unter denen sie abgeleitet sind, nicht ausser Acht gelassen werden. Ist die Bewegungsfreiheit der Molekeln durch Zusammenstösse beschränkt, so muss Θ beibehalten werden, und da diese Grösse von ϑ mit abhängt, kann p nicht mehr lineare Function der Temperatur sein, es kommt vielmehr eine recht verwickelte Function heraus. Also an die Annahme einer Ausschwingungsmöglichkeit für die Molekeln ist jene Gleichung gebunden.

Die Grösse F_2 ist

$$F_2 = J B \frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v} \frac{d}{d v} \left(\frac{v}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}\right)$$

oder wenn man

11) $$\frac{v^{\frac{1}{3}}}{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)} = f\left(v^{\frac{1}{3}}\right)$$

setzt:

12) $$F_2 = JB\,\frac{1}{v^{\frac{2}{3}}}\,\frac{1}{f}\,\frac{d\left(f v^{\frac{2}{3}}\right)}{dv} = JB\,\frac{1}{v^{\frac{2}{3}} f}\left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{v^{\frac{1}{3}}} f + \frac{1}{3}\,\frac{d f\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{d\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}\right)$$
$$= \frac{2}{3}\,\frac{JB}{v}\left(1 + \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2f}\,\frac{df}{d v^{\frac{1}{3}}}\right).$$

Der Factor von $\frac{1}{v}$ ist eine Function von $v^{\frac{1}{3}}$, ich setze dementsprechend

13) $$\frac{2}{3} JB = R, \quad \psi\left(v^{\frac{1}{3}}\right) = \left(\frac{v^{\frac{1}{3}}}{2f}\,\frac{df}{d v^{\frac{1}{3}}}\right)$$

und erhalte

14_1) $$p v = v F_1(v) + R\vartheta\left[1 + \psi\left(v^{\frac{1}{3}}\right)\right]$$

oder, wenn für $-F_1(v)$ geschrieben wird K,

14_2) $$(p + K)\, v = R\vartheta\left[1 + \psi\left(v^{\frac{1}{3}}\right)\right].$$

In dieser Form hat die Gleichung grosse Aehnlichkeit mit der Zustandsgleichung nach van der Waals, jedoch in der aus dem Virialprincip unmittelbar folgenden Fassung, nach Gleichung 1_2) auf S. 367 von Bd. I. Bemerkenswerth ist jedoch, dass ψ nicht sowohl von v als vielmehr von $v^{\frac{1}{3}}$, d. h. dem mittleren Abstand der Molekeln abhängt, eine solche Function haben wir auch in der in diesem Werke abgeleiteten allgemeinen Zustandsgleichung.

Wenn Zusammenstösse erfolgen, ist nach 6_2) und 5)

15_1) $$\vartheta = C\,\frac{m}{2}\,\frac{1}{\sin^2 \frac{2\pi}{T}\frac{\Theta}{4}}\,\frac{F\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{v^{\frac{1}{3}}}\left(1 + \frac{\sin \frac{2\pi}{T}\frac{\Theta}{2}}{\frac{2\pi}{T}\frac{\Theta}{2}}\right).$$

Setzen wir

16) $$Cm = \lambda, \quad \frac{\pi}{T}\,\Theta = \varphi,$$

so wird

15_2) $$\vartheta = \frac{\lambda}{f}\,\frac{1}{1 - \cos\varphi}\left(1 + \frac{\sin\varphi}{\varphi}\right).$$

Für den Augenblick sei auch noch

17) $$\frac{f\vartheta}{\lambda} = \xi,$$

also

18) $$\xi\,(1 - \cos\varphi) = 1 + \frac{\sin\varphi}{\varphi}\,.$$

Diese Gleichung kann durch eine Reihe nach ξ mit negativen ganzzahligen Exponenten erfüllt werden. Setzt man hiernach

19) $$\varphi^2 = \frac{A_1}{\xi} + \frac{A_2}{\xi^2} + \frac{A_3}{\xi^3} + \frac{A_4}{\xi^4} + \cdots$$

so wird

20) $A_1 = 4, \quad A_2 = 0, \quad A_3 = +\ 0{,}09, \quad A_4 = +\ 0{,}016.$

Die Coëfficienten fallen also sehr rasch. Man hat aber

$2l_1$) $$\Theta^2 = \frac{T^2}{\pi^2}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k}{\xi^k} = \frac{T^2}{\pi^2}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}$$

und wegen des Werthes von $\frac{T^2}{\pi^2}$

21_2) $$\Theta^2 = 4\,v^{\frac{2}{3}}\,f\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k} = 4\,v^{\frac{2}{3}}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^{k-1}\,\vartheta^k}\,.$$

Nunmehr bekommen wir

22) $$S = S_0 + B\log\left(\vartheta^2\,4\,v^{\frac{2}{3}}\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^{k-1}\,\vartheta^k}\right)$$

und

23_1) $$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = B\left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{v} - \sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{(k-1)\,A_k\,\lambda^k}{3\,f^k\,\vartheta^k}\,\frac{1}{v^{\frac{2}{3}}}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\,\frac{1}{\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A_k\,\lambda^k}{f^{k-1}\,\vartheta^k}}\right)$$

oder

23_2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{2B}{3\,v}\left(1 - \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2f}\,\frac{\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{(k-1)\,A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}{\sum_{k=1}^{k=\infty}\frac{A^k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\right)$$

und demzufolge

24) $$p = F_1(v) + \frac{2\,JB}{3\,v}\,\vartheta\left(1 - \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2\,\vartheta f}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\int\frac{\sum\frac{(k-1)\,A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}{\sum\frac{A_k\,\lambda^k}{f^k\,\vartheta^k}}\,d\vartheta\right)$$

Da $A_2 = 0$ ist, so beginnt unter dem Integralzeichen die Summe im Zähler mit $\frac{2\,A_3\,\lambda^3}{f^3\,\vartheta^3}$. Beschränken wir uns auf Glieder erster Ordnung,

so bekommen wir hiernach

$$25)\qquad p = F_1(v) + \frac{2JB}{3v}\,\vartheta\left(1 + \frac{v^{\frac{1}{3}}}{2\vartheta f}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}\,\frac{2A_3\lambda^2}{A_1 f^2\vartheta}\right).$$

Von dem früheren Ausdruck für ausschwingende Molekeln unterscheidet sich dieser durch den Factor $\frac{2A_3\lambda^3}{A_1 f^2\vartheta^2}$, das Wesentliche ist also die erweiterte Abhängigkeit von ϑ. Wir können aber wiederum schreiben

$$26)\qquad (p+K)v = R\vartheta + \frac{X\left(v^{\frac{1}{3}}\right)}{\vartheta}$$

woselbst

$$27)\qquad X\left(v^{\frac{1}{3}}\right) = +\,2\,\frac{JB}{3}\,\frac{v^{\frac{1}{3}}}{f}\,\frac{A_3\lambda^2}{A_1 f^2}\,\frac{df}{d\,v^{\frac{1}{3}}}$$

sein muss.

Diese Gleichung erinnert namentlich hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur an die Clausius'sche Zustandsgleichung. Dass man von der zweiten Form zur ersten nicht zurückgelangen kann, hat seinen Grund darin, dass, wenn die Molekeln frei auszuschwingen vermögen, die Grösse A völlig willkürlich ist und die Gleichung 5) entfällt.

Der Gedanke liegt nahe, die letzte Gleichung durch Hinzufügung weiterer Glieder zu verallgemeinern, und so hätte man

$$28)\qquad (p+K)\,v = R\vartheta \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{X_k}{\vartheta^k}.$$

Die X wären Functionen von v oder von $v^{\frac{1}{3}}$ oder noch allgemeiner von $v^{\lambda k}$, wo λ irgend welche Zahlengrösse bedeutet, 1 oder $\frac{1}{3}$ oder eine andere. Ich habe gefunden, dass man bei festen Körpern zu ganz guten Resultaten kommt, wenn man

$$29)\qquad X_k = \mu_k\, v^{\lambda k}$$

setzt, wo μ und λ Constanten sind. Alsdann wird

$$30)\qquad (p+K)\,v = R\vartheta \sum_{k=0}^{k=\infty} \mu_k\,\frac{(v^{\lambda})^k}{\vartheta^k}.$$

Bilden wir die Grösse $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$, so ist, wenn wir zunächst das K fortlassen und

$$p v - R\vartheta\,\Sigma\,\mu_k\,\frac{(v^{\prime})^k}{\vartheta^k} = \omega\,(p, v, \vartheta) = 0$$

setzen,

$$\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v = -\frac{\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta}}{\frac{\partial\omega}{\partial p}} = -\frac{1}{v}\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta}.$$

Aber aus Gleichung 30) folgt

$$\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta} = -R\,\Sigma\,\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} + R\,\Sigma\,k\,\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k}.$$

Ferner haben wir auch

$$\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta} = -\frac{\partial\omega}{\partial v}\frac{dv}{d\vartheta} = -\left(p - \frac{R\vartheta}{v}\lambda\,\Sigma\,k\,\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k}\right)\frac{dv}{d\vartheta},$$

somit

$$R\,\Sigma\,k\,\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta}\frac{d\vartheta}{dv} + p\right)\frac{v}{\vartheta\lambda}$$

und

$$\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta} = -R\,\Sigma\,\mu_k\frac{(v^\lambda)^k}{\vartheta^k} + \frac{v}{\vartheta\lambda}\left(\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta}\frac{d\vartheta}{dv} + p\right)$$

$$= -\frac{pv}{\vartheta} + \frac{v}{\vartheta\lambda}\left(\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta}\frac{d\vartheta}{dv} + p\right),$$

also

$$\frac{\partial\omega}{\partial\vartheta} = -\frac{\frac{pv}{\vartheta}\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 - \frac{v}{\vartheta\lambda}\frac{d\vartheta}{dv}}$$

und

31₁) $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\frac{p\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 - \frac{1}{\lambda}\frac{v}{\vartheta\frac{dv}{d\vartheta}}}.$$

Behalten wir die Grösse K bei und beachten, dass diese auch von v abhängen kann, so kommt der complicirtere Ausdruck heraus

31₂) $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) - v\frac{\partial K}{\partial v}}{1 - \frac{1}{\lambda}\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}}.$$

Ist wie bei den Gasen und Flüssigkeiten auch bei festen Körpern K umgekehrt proportional v^2, so wird $v\frac{\partial K}{\partial v} = -2K$, somit

$$31_3)\qquad \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\,\frac{p + K - \frac{1}{\lambda}(p - K)}{1 - \frac{1}{\lambda}\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}}.$$

Wir haben nun auch

$$\frac{dp}{d\vartheta} = -\frac{v}{\frac{dv}{dp}}\frac{1}{v}\frac{dv}{d\vartheta}.$$

Setzen wir den relativen Compressionscoëfficienten gleich β, so wird also, noch ohne das K,

$$32_1)\qquad \frac{1}{\beta} = -\frac{p\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{\vartheta\frac{\partial v}{v\,\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}$$

und mit dem K

$$32_2)\qquad \frac{1}{\beta} = \frac{p + K - \frac{1}{\lambda}(p - K)}{\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}.$$

Sei E der Elasticitätscoëfficient der festen Substanz, dann haben wir

$$33)\qquad \frac{dv}{v} = -n\frac{dp}{E},$$

woselbst n nach Poisson gleich $\frac{3}{2}$, nach Wertheim gleich 1 und nach Kirchhoff eine von der Natur der Substanz abhängige Zahl ist. E sei der sogenannte isothermische Elasticitätscoëfficient, demnach

$$34)\qquad E = -n\frac{v}{\frac{\partial v}{\partial p}} = -\frac{n}{\beta},$$

also

$$35_1)\qquad E = n\,\frac{p\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)}{\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}$$

ohne das K, und

$$35_2)\qquad E = n\,\frac{p + K - \frac{1}{\lambda}(p - K)}{\frac{\vartheta}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\lambda}}$$

mit dem K.

Diese merkwürdige Gleichung für den Elasticitätscoëfficienten werden wir bald zu prüfen Gelegenheit haben. Wir brauchen sie nur ein wenig zu verändern, um sie einer noch weit allgemeineren Form der Zustandsgleichung anzupassen. Es ist nämlich nur zu setzen:

$$36)\qquad E = n\,\frac{p + K + \gamma\,(p - K)}{\frac{\vartheta}{v}\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta} + \gamma},$$

so gilt sie für eine Zustandsgleichung

$$37)\qquad (p + K)\,v = R\,\vartheta\,F\,(v^{c'}\,\vartheta^{c''}),$$

wo F irgend eine Function des Productes $v^{c'}\,\vartheta^{c''}$ und $\gamma = \frac{c''}{c'}$ ist. Im obigen Falle selbst wäre $\gamma = -\frac{1}{\lambda}$ zu setzen.

Für die Entropie hätten wir

$$S = \Phi\,(\vartheta) + \int \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,d\,v = \Phi\,(\vartheta) + R \int \left(F + c''\,v^{c'}\,\vartheta^{c''}\,\frac{d\,F}{d\,(v^{c'}\,\vartheta^{c''})}\right)\frac{d\,v}{v}.$$

Setzen wir $v^{c'}\,\vartheta^{c''} = \xi$, so geht das Integral über in

$$\int \left(F + c''\,\xi\,\frac{d\,F}{d\,\xi}\right)\frac{d\,\xi}{c'\,v^{c'-1}\,\vartheta^{c''}\,v}$$

und dieses giebt

$$\int \left(F + c''\,\xi\,\frac{d\,F}{d\,\xi}\right)\frac{d\,\xi}{c'\,\xi}.$$

In diesem Falle ist also in der That

$$38)\qquad S = \Phi\,(\vartheta) + \Psi\,(v^{c'}\,\vartheta^{c''}) = S_0 + B\,log\,[\vartheta^{\varrho}\,v^{\sigma}\,\Psi'\,(v^{c'}\,\vartheta^{c''})],$$

was übrigens der Form nach mit der Darstellung der Entropie für Gase übereinstimmt (Bd. I, S. 193).

Wir bleiben bei der einfachen Form 26) der Zustandsgleichung stehen. Indem wir uns in der Function X auf die beiden ersten Glieder beschränken, haben wir zunächst

$$(p + K)\,v = R\,\vartheta + \frac{\mu_1 + \mu_2\,v^{\frac{1}{3}}}{\vartheta}.$$

Setzen wir

$$v = v_0\,(\,1 + \alpha\,t)$$

und beachten, dass α bei festen Körpern eine kleine Grösse darstellt, so wird $\mu_1\,v^{\lambda}$ eine lineare Function von $\alpha\,t$ sein und wir bekommen

$$39)\qquad (p + K)\,v_0\,(1 + \alpha\,t) = R\,\vartheta\left(1 + \frac{a + b\,\alpha\,t}{\vartheta^2}\right)$$

oder

$$\frac{p+K}{p+K_0}\,\frac{1+\alpha t}{1+\alpha_0 t_0}=\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\,\frac{1+\dfrac{a+b\alpha t}{\vartheta^2}}{1+\dfrac{a+b\alpha_0 t_0}{\vartheta_0{}^2}}.$$

Wie die Grösse K sich bei festen Körpern verhält, ist nicht bekannt; möglicher Weise ist sie auch bei diesen umgekehrt proportional v^2. Ich sehe diese Grösse zunächst als unveränderlich an, dann wird für $t_0 = 0^0$ C.

$$\alpha t=\frac{\vartheta-\vartheta_0+a\left(\dfrac{1}{\vartheta}-\dfrac{1}{\vartheta_0}\right)}{\vartheta_0+\dfrac{a}{\vartheta_0}-\dfrac{b}{\vartheta}}.$$

Diese Formel scheint gute Dienste zu leisten. Nach Fizeau ist für Platin

$$\alpha t = 0{,}000\,261\,6 \text{ bei } 10^0\,\text{C}.$$
$$= 0{,}000\,525\,5 \text{ bei } 20^0\,\text{C}.$$

Damit ergiebt sich

$$a = 554\,883,\quad b = 890\,208\,24.$$

Berechnet man jetzt αt für die von 20^0 recht weit entfernten Temperaturen 60^0 und 100^0, so findet sich

$$(\alpha t)_{60} = 0{,}001\,605,\quad \text{nach Fizeau} = 0{,}001\,604,$$
$$(\alpha t)_{100} = 0{,}002\,722,\quad \text{„}\quad\text{„} = 0{,}002\,721.$$

Die Uebereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig.

Als zweites Beispiel diene ein Körper mit grosser und stark veränderlicher Ausdehnung, Magnesium. Aus den Fizeau'schen Werthen αt für 10^0 und 20^0 findet man

$$a = -\,122\,839,\quad b = 100\,002\,46$$

und damit

$$(\alpha t)_{60} = 0{,}004\,726,\quad \text{nach Fizeau} = 0{,}004\,727,$$
$$(\alpha t)_{100} = 0{,}008\,284,\quad \text{„}\quad\text{„} = 0{,}008\,289,$$

also auch in diesem Falle gute Uebereinstimmung.

Bezeichnet man mit R' die Grösse $\left(\dfrac{(p+K)\,v_0}{R}\right)^{-1}$, so giebt die Gleichung 39) zur Ermittelung von R' die Beziehung

$$\frac{R'\vartheta_0\alpha_1 t_1-\vartheta_0^2\alpha_1 t_1}{R'\vartheta\alpha_2\vartheta_2-\vartheta_0^2\alpha_2\vartheta_2}-\frac{R'[\vartheta_1(1+\alpha_1 t_1)-\vartheta_0]+\vartheta_0^2-\vartheta_1^2}{R'[\vartheta_2(1+\alpha_2\vartheta_2)-\vartheta_0]+\vartheta_0^2-\vartheta_2^2}=0.$$

Diese Gleichung ist identisch erfüllt für $R' = \vartheta_0$. R' hat also denselben Werth wie bei den Gasen, was übrigens allgemein gilt.

Wie sich der Ausdehnungscoëfficient der festen Körper unter Druck verhält, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Da $\vartheta \frac{\partial v}{v \partial \vartheta}$ mit wachsendem ϑ im Allgemeinen zunimmt, wird E' abnehmen. Das wird durch die Erfahrung bestätigt; die Elasticität der Substanzen nimmt mit wachsender Temperatur ab. Die Grösse n wird als unveränderliche Zahl angesehen, es ist also auch

41) $$\frac{E_2}{E_1} = \frac{\vartheta_1 \frac{1}{v_1} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_1 + \gamma}{\vartheta_2 \frac{1}{v_2} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_2 + \gamma}.$$

Als Beispiel diene Kupfer. Nach Kohlrausch und Loomis ist

$$E = E_0\,(1 - 0{,}000\,572\,t - 0{,}000\,000\,28\,t^2),$$

also

$$\frac{E_0}{E_{100}} = 1{,}0638.$$

Ferner haben wir nach Fizeau

$$\alpha t = 0{,}000\,047\,88\,t + 0{,}000\,000\,030\,75\,t^2,$$

somit

$$\vartheta_{100} \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{100} = 0{,}020\,049\,06$$

$$\vartheta_0 \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_0 = 0{,}013\,071\,24,$$

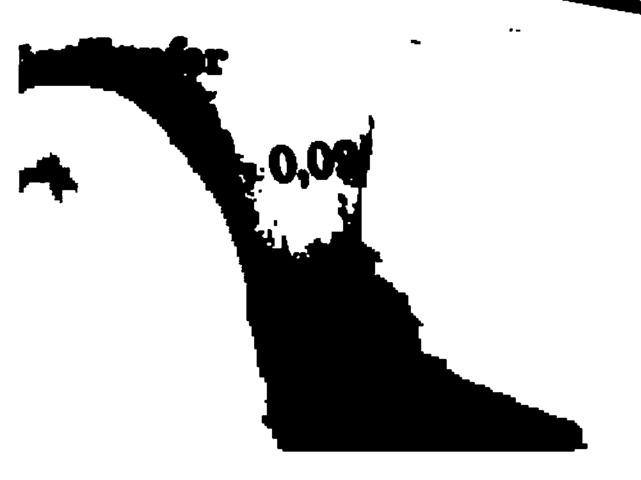
woraus sich ergiebt

$$\gamma = 0{,}096\,28.$$

Berechnet man jetzt nach unserer Formel $\frac{E_{50}}{E_0}$, so erh... ma 0,9700, während nach der Formel von Kohlrausch und ...oom sein sollte $\frac{E_{50}}{E_0} = 0{,}9707$, also in sehr guter Uebereinstimmu...

Mit diesem Werth von γ erhält man ...r

$$p + K + 0{,}096\,28\,(p - K) = \ldots 0{,}0\ldots$$



Bei 0^0 ist nach Kohlrausch u... $E = 1\,190\,934 \times 10^7$. Ferner ist i... Untersuchungen n fast gleich 1 anz... peratur 0^0, so wird hiernach

$$p + K + 0{,}096\,28\,(p - \ldots$$

Für p setzen wir Atmosphärendruck ... ohne Weiteres, dass K von der Ord... wie es sein soll, sehr gross ist, etwa

$$K = 1{,}4 \times 10^6 \ldots$$

wiederum nicht sehr verschieden von dem Werth für Kupfer. Die Zahl n soll für Blei etwa 1 betragen, demnach wäre K für Blei, wie zu erwarten steht, nur etwa ein Achtel vom Werthe für Kupfer.

Die Rechnung lässt sich auch noch für Messing ausführen, man kommt für γ zu fast demselben Werth wie für Kupfer.

Sehr unsicher ist die Berechnung von K, wegen der Ungewissheit, in der wir uns hinsichtlich der Grösse n befinden. Ist μ der Poisson'sche Quercontractionscoëfficient, so soll $n = 3\,(1-2\,\mu)$ sein. Für μ aber werden zum Beispiel bei Kupfer Werthe gegeben, die zwischen 0,25 und 0,55 liegen. Die letztere Zahl ist zwar ganz unmöglich, aber es erhellt, dass für n Werthe folgen, welche zwischen 0 und $\frac{3}{2}$ liegen. Würden wir für μ den Poisson'schen Werth annehmen 0,25, so betrüge K bei Kupfer etwa $0{,}93 \times 10^6$ Atmosphären. Später werden wir Berechnungen für K auf Grund anderer Ermittelungen ausführen.

Endlich habe ich mich auch bemüht, die Grösse γ aus der Zustandsgleichung selbst zu errechnen. Nach weitgetriebener Näherungsrechnung habe ich $\gamma = 0{,}0552$ erhalten, was mit der aus dem Elasticitätscoëfficienten erhaltenen wenigstens in der Grössenordnung übereinstimmt, wenn die Zahl auch nur etwa sechs Zehntel von der aus diesem Coëfficienten ermittelten beträgt. Ein bequemes Verfahren zur Ableitung von Näherungsformeln ist folgendes. Wir haben

$$(p+K)v = R\vartheta\left(1 + \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + \mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right) +$$

$$\frac{p+K+\gamma\,(p-K)}{1+\gamma\,\dfrac{v}{\vartheta\,\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}}}\,v = R\vartheta\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right).$$

Somit durch Addition

$$\frac{v}{\vartheta}\left(1 + \frac{p+K+\gamma(p-K)}{p+K}\;\frac{1}{1+\gamma\,\dfrac{v}{\vartheta\,\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}}}\right)$$

$$= \frac{R}{p+K}\left(2 - \mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - 2\,\mu_3 \frac{v^{-\frac{4}{\gamma}}}{\vartheta^4} \cdots\right).$$

Da K sehr gross gegen p ist, kann man auch schreiben

$$42)\quad \frac{v}{\vartheta}\left(1+\frac{1-\gamma}{1+\gamma\frac{v}{\vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}}\right)=\frac{R}{p+K}\left(2-\mu_2\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}-2\mu_3\frac{v^{-\frac{4}{\gamma}}}{\vartheta^4}\cdots\right).$$

Die erste Näherung unter Fortlassung der mit μ_2, μ_3... multiplicirten Glieder giebt für γ einen zu kleinen Werth. Aber die Ermittelung des γ ist überhaupt sehr unbefriedigend, da K jedenfalls auch variabel ist, ohne dass bekannt ist, in welchem Betrage.

Ich beschliesse diesen Abschnitt mit einigen Worten über das Molekularvolumen der festen Körper. Die Molekularvolumina (Atomvolumina) der festen Elemente sind, wie diejenigen der Elemente überhaupt, periodische Functionen der Molekulargewichte (Atomgewichte). Wegen der Zahlen ist auf die Lehrbücher über allgemeine Chemie und die Tabellenwerke zu verweisen[1]). In den Verbindungen sollen nach einer Ansicht die Atomvolumina der festen Elemente zwar Condensationen erfahren, jedoch in der Weise, dass sie in rationalem Verhältniss zum Volumen des freien Elements bleiben. Sind hiernach $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$, $\mathfrak{v}_3$... die Atomvolumina verschiedener Elemente 1, 2, 3... und x, y, z... rationale Zahlen, so soll das Molekularvolumen einer aus diesen Elementen bestehenden Verbindung sein

$$43)\qquad \mathfrak{v}=x\mathfrak{v}_1+y\mathfrak{v}_2+z\mathfrak{v}_3+\cdots$$

Beispielsweise würde Kupfer in den beiden Verbindungen CuO und Cu_2O immer dasselbe Atomvolumen haben können, dagegen Sauerstoff in CuO ein nur halb so grosses Atomvolumen wie in Cu_2O, denn es finden sich die Molekularvolumina von Cu_2O und $2(CuO)$ gleich. Diese Ansicht ist in verschiedenen Stufen von Ammermüller, Kopp und Schröder ausgebildet worden.

Eine andere Ansicht entspricht der Sterenhypothese über das Molekulargewicht flüssiger organischer Verbindungen und stammt von Schröder her.

Alle Elemente in einer Verbindung sollen gleiches Atomvolumen haben, aber dieses Volumen, die Stere, soll von Verbindung zu Verbindung andere und andere Werthe haben können, wie bei den flüssigen Verbindungen. Die Steren in den festen Verbindungen sind kleiner als die in den flüssigen Verbindungen, sie liegen zwischen 5 und 6. In manchen Verbindungen hat die Stere einen gleichen Werth, so in den Silberhalogenen einen solchen von 5,14, denn es sind die Molekularvolumen von Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber

$$25{,}7=5\times 5{,}14;\quad 30{,}8=6\times 5{,}14;\quad 41{,}8=8\times 5{,}22.$$

[1]) Insbesondere auf das Werk von Ostwald, Allgemeine Chemie, Bd. 1, S. 1113.

Parallelosterismus kann bei festen Verbindungen in derselben Weise vorkommen wie bei den flüssigen (S. 178), so haben wir nach Ostwald:

Verbindung	$\mathfrak{v}$	Verbindung	$\mathfrak{v}$	Verbindung	$\mathfrak{v}$
KCl	27.4	$NaCl$ . . .	27,1	$AgCl$ . . .	25,9
KBr . . .	44,3	$NaBr$ . . .	33,8	$AgBr$ . . .	31,8
KJ	54,0	NaJ . . .	43,5	AgJ . . .	42,0
$BaSO_4$ . .	52,1	$SbSO_4$ . .	48,0	$SrSO_4$ . . .	46,8
$BaCO_3$ . .	45,7	$PbCO_3$ . .	41,0	$SrCO_3$ . .	40,0
BaN_2O_6 . .	40,8	$PbNa_2O_6$.	36,8	$SrNa_2O_6$.	35,7

Die Volumendifferenzen sind in jeder Horizontalreihe annähernd gleich, von Horizontalreihe zu Horizontalreihe verschieden; ebenso sind sie für jede Gruppe in jeder Verticalreihe gleich, wenn auch von Verticalreihe zu Verticalreihe verschieden. Verbindungen, die diesem Gesetze entsprechen, heissen aber paralleloster.

64. Die specifischen Wärmen der festen Körper.

Wir sahen im voraufgehenden Abschnitt, dass man für die Entropie der festen Körper eine Formel

1) $$S = S_0 + B \log[\vartheta^{\varrho} v^{\sigma} \Psi(v^{c'} \vartheta^{c''})],$$

die noch sehr allgemein ist, ansetzen kann. Hieraus folgt

2_1) $$c_v = \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v = \varrho B + B c'' (v^{c'} \vartheta^{c''}) \frac{d \Psi}{d(v^{c'} \vartheta^{c''})} \frac{1}{\Psi}.$$

c_v ist also eine Function von $v^{c'} \vartheta^{c''}$. Andererseits haben wir

3_1) $$c_\vartheta = \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{B \sigma \vartheta}{v} + B c' \frac{\vartheta}{v} (v^{c'} \vartheta^{c''}) \frac{d \Psi}{d(v^{c'} \vartheta^{c''})} \frac{1}{\Psi},$$

somit folgt

2_2) $$c_v = B \varrho + \frac{c''}{c'} \frac{v}{\vartheta} \left(c_\vartheta - B \sigma \frac{\vartheta}{v}\right),$$

woselbst noch ist

$$\frac{c''}{c'} = \gamma, \quad B \sigma = \frac{R}{J}.$$

Nun ist nach der im voraufgehenden Abschnitt angenommenen Zustandsgleichung

3_2) $$c_\vartheta = \frac{\vartheta}{J} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R \vartheta}{J v} \left(1 - \mu_2 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2 \mu_3 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} \cdots\right)$$

somit bei $c' = -\frac{1}{\gamma}$, $c'' = -1$

$$2_3)\quad c_v = B\varrho - \frac{R}{J}\gamma + \gamma\frac{R}{J}\left(1 - \mu_2\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_3\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3}\cdots\right).$$

Bei den idealen Gasen ist (Bd. I, S. 193)

$$4)\quad B = \frac{1}{J},\quad \varrho = C,\quad \sigma = R,$$

somit

$$5)\quad B\varrho = \frac{C}{J} = \bar{c}_v,$$

wenn wir c_v im Gaszustande mit $\bar{c}_v$ bezeichnen. Wir haben also

$$2_4)\quad c_v = \bar{c}_v - \gamma\frac{R}{J}\left(\mu_2\frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 2\mu_3\frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)$$

$$= \bar{c}_v + \gamma\frac{v}{\vartheta}\left(c_\vartheta - \frac{R}{J}\frac{\vartheta}{v}\right).$$

Bei Gasen sind die μ gleich Null. c_p erhalten wir nach Gleichung 61) auf Seite 87 des ersten Bandes aus der Beziehung

$$6)\quad c_p = c_v + c_\vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta},$$

demnach wäre nach 2_4)

$$7_1)\quad c_p = \bar{c}_v + \gamma\frac{v}{\vartheta}\left(c_\vartheta - \frac{R}{J}\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{\partial v}{\partial\vartheta}c_\vartheta = \bar{c}_v - \gamma\frac{R}{J}$$

$$+ \left(1 + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}\right)c_\vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}.$$

Nun haben wir nach Gleichung 31_2) im voraufgehenden Abschnitt

$$8)\quad c_\vartheta = \frac{p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}}{J}(1+\gamma)\frac{1 - \frac{v}{p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}}\frac{\partial K}{\partial v}\frac{1}{1+\gamma}}{1 + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}}$$

also, indem

$$\bar{c}_v - \gamma\frac{R}{J} = c'$$

gesetzt wird

$$7_2)\quad c_p = c' + (1+\gamma)\frac{p+K+v\dfrac{\partial K}{\partial v}}{J}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\left(1 - \frac{v}{p+K+v\dfrac{\partial K}{\partial v}}\frac{\partial K}{\partial v}\frac{1}{1+\gamma}\right)$$

oder

$$7_3)\qquad c_p = c' + \frac{1}{J}\left[p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\right]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Bei idealen Gasen ist $\gamma = 0$, $K = 0$, $p\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = R$, wodurch man auf die Formel 18) auf Seite 189 des ersten Bandes zurückgeführt wird. Darf man für feste Körper die Variabilität der Grösse K mit v vernachlässigen, da ja v selbst nur wenig variirt, so kommt viel einfacher

$$9_1)\qquad c_p = c' + (1+\gamma)\frac{p+K}{J}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Wenn jedoch K auch für feste Körper die Form hat $K = \frac{a}{v^2}$, was ja an sich sehr wahrscheinlich ist, so ist $v\frac{\partial K}{\partial v} = -2\frac{a}{v^2} = -2K$, und dann wird nach der allgemeinen Formel

$$9_2)\qquad c_p = c' + \frac{p+K+\gamma(p-K)}{J}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Das ist also die wahrscheinlichste Form, welche für c_p anzunehmen sein würde. Zugleich wird unter diesen Umständen

$$10)\qquad c_\vartheta = \frac{p+K+\gamma(p-K)}{J\left(1+\gamma\dfrac{v}{\vartheta}\dfrac{1}{\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}}\right)}$$

und

$$11)\qquad c_v = c' + \gamma\frac{v}{\vartheta}\frac{p+K+\gamma(p-K)}{J\left(1+\gamma\dfrac{v}{\vartheta}\dfrac{1}{\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}}\right)}.$$

Es handle sich nun um Elemente, multiplicirt man mit dem Molekulargewicht m und setzt

$$m c_p = C_p,\qquad m c' = C',\qquad m v = \mathfrak{v},$$

so wird

$$12)\qquad C_p = C' + \frac{p+K+\gamma(p-K)}{J}\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \vartheta}.$$

Dulong und Petit haben nun bekanntlich entdeckt, dass mit Ausnahme der Elemente Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Phosphor,

Schwefel und Silicium, für alle anderen die Molekularwärme C_p durchschnittlich den gleichen Betrag hat, nämlich 6,30, wobei von dem Einfluss der Temperatur abgesehen ist. Die kleinste Zahl, mit 5,88, findet sich bei Kupfer, die grösste, mit 6,85, bei Thallium oder Calcium. Es wird angenommen, dass dieses Gesetz in der That zutrifft und dass die Abweichungen dadurch veranlasst sind, dass eben dem Einfluss der Temperatur nicht Rechnung getragen werden kann. Für die flüssigen und gasförmigen Elemente findet eine solche Beziehung nicht mit hinreichender Schärfe statt.

Bei den nicht festen Elementen, die, abgesehen von Quecksilber, alle zweiatomig sind, haben wir

für . .	O_2	N_2	H_2	Cl_2	J_2	Br_2	Hg
$C_p =$.	6,96	6,83	6,82	8,20	8,53	8,84	6,60

Hiernach fallen von diesen Elementen heraus eigentlich nur die Halogene. Bei allen aber ist C_p grösser als durchschnittlich bei den festen Elementen. Nun ist es klar, dass eine solche Regel, wie die Dulong-Petit'sche, gar nicht allgemein bestehen kann, denn da die Molekulargewichte der Elemente in allen Aggregatzuständen als gleich angesehen werden, würde jene Regel verlangen, dass jeder Substanz in allen Zuständen stets die nämliche specifische Wärme zukommen soll, wofür irgend ein Grund absolut nicht einzusehen ist.

In der That findet solche Unveränderlichkeit auch nicht statt, wie schon allein daraus hervorgeht, dass die specifische Wärme nach allen Beobachtungen von der Temperatur abhängt. So haben wir für Quecksilber

	fest	flüssig	dampfförmig
$C_p =$	0,0319	0,0333	0,0245

für Wasser

$C_p =$	0,502	1,000	0,475

und überhaupt findet sich die specifische Wärme im flüssigen Zustande immer grösser als im festen. Es muss also auch C_p für die flüssigen Elemente grösser als für die festen sein, was für Quecksilber und Brom zutrifft. Im gasförmigen Zustande freilich scheint die specifische Wärme geringer zu sein als im festen, C_p sollte also kleiner als 6,30 gefunden werden, gleichwohl ist es selbst bei den Nicht-Halogenen erheblich grösser und bei den Halogenen sogar sehr gross.

Von den Elementen, welche überhaupt eine Sonderstellung einnehmen, hat Kohlenstoff (als Diamant) unter normaler Temperatur für C_p den allerkleinsten Werth, nämlich nur etwa 1,8. Da jedoch die specifische Wärme dieses Stoffes sehr rasch mit wachsender Temperatur ansteigt, so findet sich bei 1000° das $C_p = 6,1$, die Molekularwärme wächst also bis zu mehr als dem dreifachen Betrage an. Phosphor hat je nach dem Zustande und der Modification $C_p = 5,26$ bis 6,26;

Schwefel 5,22 bis 6,02; Silicium 3,9 bis 5,1; Brom 2,5 bis 2,8; Beryllium 3,95.

Alle Elemente in allen Zuständen zusammengefasst ergeben also Zahlen für C_p, die zwischen 1,8 und 8,6 liegen, wobei Kohlenstoff unten steht, die Halogene die obere Grenze bilden. Wahrscheinlich kommt das Dulong-Petit'sche Gesetz darauf hinaus, dass man für alle Elemente Temperaturen angeben kann, in denen sie sämmtlich gleiche molekulare Wärme haben. Aber diese Temperaturen sind nicht hinreichend bekannt; bei den meisten festen Elementen weichen sie für eine molekulare Wärme in der Nähe von 6 anscheinend wenig von der durchschnittlichen gewöhnlichen Zimmertemperatur ab.

Wir hätten also Temperaturen der „übereinstimmenden molekularen Wärme", die aber, wie das Beispiel des Diamants und das des gelben Phosphors zeigt, absolut sehr verschieden von einander sein können (um mehr als 1000°). Die Wärme, welche den Substanzen zugeführt wird, dient zur Vergrösserung der Energie der Molekularbewegung, zur Ueberwindung der Anziehung der Molekeln und zur Leistung der äusseren Arbeit bei der Ausdehnung. Letztere kommt bei festen Körpern kaum in Betracht. Soll also die Molekularwärme für mehrere Substanzen gleichen Werth haben, so muss auch die innere Energie der molekularen Kräfte für diese Substanzen von gleichem Werth sein. Und soll das Dulong-Petit'sche Gesetz allgemein für alle Temperaturen gelten, so müsste ferner die ganze innere Energie für alle betreffenden Substanzen in gleicher Weise der absoluten Temperatur proportional sein. Herr Richarz[1]) hat diese Bedingung weiter untersucht. Er kommt zu dem Ergebniss, dass, wenn man die potentielle Energie aller molekularen Kraftwirkungen auf eine Molekel darstellen kann durch eine Summe homogener Functionen des Abstandes der Molekel von ihrer Gleichgewichtslage, das Dulong-Petit'sche Gesetz möglich ist, falls eine dieser Functionen alle anderen sehr erheblich an Werth überragt. Ich habe im ersten Bande dieses Werkes nachgewiesen, dass, bei den üblichen Annahmen über die molekularen Kräfte und die molekularen Bewegungen, falls von den Stosswirkungen abgesehen wird, die potentielle Energie überhaupt proportional ist der absoluten Temperatur, also dass die obige Bedingung überhaupt erfüllt ist. Indessen habe ich auch scharf betont, dass der Proportionalitätsfactor nicht einmal bei ein und derselben Substanz in allen Zuständen immer gleichen Werth haben kann, geschweige für verschiedene Substanzen. Die Bedingung hilft also nicht viel. Es hat auch keine grosse Bedeutung, sie weiter zu verfolgen.

Aus der hier abgeleiteten Gleichung würde, wenn C_p unter allen Umständen für gewisse Stoffe gleichen Werth haben soll, folgen, dass

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 48, S. 711.

für diese $C' + \frac{1}{J}[p + K + \gamma(p - K)]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für alle Temperaturen gleichen Werthes sein muss. Es ist aber

$$C' = \overline{C}_v - \gamma m \frac{R}{J} = \overline{C}_v - \gamma \frac{\overline{R}}{J},$$

woselbst $\overline{R}$ die Gasconstante und $\overline{C}_v$ die Molekularwärme bei constantem Volumen im Gaszustande ist. $\frac{\overline{R}}{J}$ beträgt (Bd. 1, S. 127) gegen 1,964, somit wird

$$C' = \overline{C}_v - 1{,}964\ \gamma.$$

Die Grösse $\overline{C}_v$ hat für die untersuchten verschiedenen gasförmigen Elemente zum Theil stark abweichende Werthe; es ist

für	O_2	N_2	H_2	Cl_2	J_2
$\overline{C}_v =$ . . .	4,95	4,86	4,85	6,20	6,52

die Halogene fallen also wie bei der Grösse $\overline{C}_p$ heraus, während für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff die Zahlen sich ziemlich nahe kommen. Jedenfalls kann man hiernach nicht annehmen, dass $\overline{C}_v$ für alle Elemente im gasförmigen Zustande gleichen Werth haben wird. Demnach hätte die Grösse $\frac{1}{J}\left[p + K + \gamma(p - K)\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right]$ den Mangel an Gleichheit zu ersetzen, und es hängt alles von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ ab. Hiernach wäre die Ausdehnung des Molekularvolumens verschieden für die verschiedenen festen Elemente (abweichend von dem Verhalten bei den Gasen) und in dem Maasse verschieden, wie ihre molekularen specifischen Wärmen bei constantem Volumen im Gaszustande.

Das Gesetz von Dulong und Petit ist von F. E. Neumann[1]) auf zusammengesetzte feste Körper ähnlicher chemischer Constitution ausgedehnt worden. So haben z. B. Quecksilberoxyd und Bleioxyd, deren Molekulargewichte 216 bezw. 223 betragen, also fast gleich sind, auch fast gleiche specifische Wärme 0,0518 und 0,0512; ferner ist das Molekulargewicht des Zinkoxyds fast genau doppelt so gross wie dasjenige des Magnesiumoxyds und dem entsprechend die specifische Wärme nur etwa halb so gross wie die des letztgenannten Oxyds. Indessen finden sich doch auch stärkere Abweichungen; für Kupferoxyd ist $C_p = 11{,}3$, für Magnesiumoxyd dagegen nur 9,8, Manganoxydul hat ein kleineres Molekulargewicht wie Nickeloxydul und gleichwohl eine kleinere specifische Wärme wie dieses.

Die Grösse C_p, welche bei den Elementen gegen 6 betrug, geht bei den Verbindungen von 11 bis 38. Für Oxyde RO beträgt sie 11,

[1]) Pogg. Ann., Bd. 13, S. 32.

für solche RO_2 schon 14, dann gegen 19 für RO_3 u. s. f., zuletzt 38 für die salpetersauren Salze RN_2O_6. Einfluss auf die Grösse hat nicht nur der Sauerstoff, sondern auch das Radical, denn für Oxyde RO_3 ist $C_p = 18,8$, für solche R_2O_3 ist $C_p = 26,9$. Die Zunahme um ein Radical giebt als Vergrösserung der Molekularwärme bei den Oxyden 8,1, bei den schwefelsauren Salzen 6,5, bei den kohlensauren Salzen 7,7; die Zahlen weichen von einem durchschnittlichen Betrage nicht viel ab.

Aus diesen Angaben erhellt zugleich, dass allen Elementen gleiche Molekularwärme nicht zukommen kann, denn aus den Verbindungen würde dann stets eine Molekularwärme zu berechnen sein, die kleiner ist als die für die festen Elemente ermittelte, z. B. aus denen RO eine solche zu 5,5, aus denen RSO_2 eine solche zu 4,4 u. s. f.

Man ist darum auch auf die Idee gekommen, anzunehmen, dass die dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgenden Elemente ihre Molekularwärme in den Verbindungen behalten und nun eine Molekularwärme für die anderen, dem Dulong-Petit'schen Gesetze nicht entsprechenden Elemente aus der Molekularwärme der Verbindungen zu berechnen. Auf diese Weise findet man

für die Elemente: . . .	O	H	Fl	B	C	Si	S	P
als Molekularwärme: . .	8,0	4,6	5,0	2,7	1,8	3,8	5,4	5,4

Indessen liefern verschiedene Verbindungen ziemlich verschiedene Werthe, so bei Sauerstoff, je nachdem die Berechnung aus RO, RO_2, RO_3, R_2O_3 geschieht, die Werthe 9,2; 7,6; 8,2; 9,4. Ferner weichen die Zahlen für Sauerstoff und Wasserstoff doch sehr erheblich von den durch unmittelbare Ermittelung festgestellten ab, die 6,96 bezw. 6,82 betragen. Das von Joule aufgestellte Gesetz, wonach die Molekularwärme einer festen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente sein soll, bewahrheitet sich also nicht hinreichend [1]). Und auch hier muss natürlich die Temperatur von Einfluss sein.

Die specifische Wärme der festen Körper wächst mit steigender Temperatur. Das ist auch nach unserer Formel 6_3) der Fall, so lange $[p + K + \gamma(p - K)] \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ positiv ist und anwächst, oder negativ ist und abnimmt mit wachsender Temperatur. Abgesehen von einigen wenigen Körpern haben alle sonst untersuchten festen Körper nur positives $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ erwiesen; auch scheint der Grad der Ausdehnung mit wachsender Temperatur ständig zuzunehmen. Ich will die Verhältnisse wegen ihrer Wichtigkeit für die Beurtheilung der hier dargelegten Theorie etwas genauer discutiren.

---

[1]) Kopp Winkelmann u. a., vergl. Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 350.

Zunächst handelt es sich darum, eine Interpolationsformel aus unserer Gleichung abzuleiten. Also es ist erst $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ zu ermitteln. Wir haben aber

$$\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)$$

$$- \frac{1}{\gamma}\frac{R\vartheta}{v}\left(2\mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 3\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)\frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

also

$$13)\quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\gamma R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{\gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) + \frac{R\vartheta}{v}\left(2\mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 3\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)}$$

In der Gleichung 7_3) für c_p ist der Factor von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ die Grösse $\gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right) + p + K$. Addiren wir also im Nenner $+ (p + K) - (p + K)$, so wäre

$$\left[p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\right]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

$$14_1)\quad = \frac{\gamma R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{1 - \dfrac{p + K - \frac{R\vartheta}{v}\left(2\mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} + 3\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} + \cdots\right)}{p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)}}$$

oder zufolge des Werthes von $p + K$

$$\left[p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)\right]\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

$$14_2)\quad = \gamma\frac{R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{1 - \dfrac{\vartheta}{v}\dfrac{R\left(1 - \mu_1 \frac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \frac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots\right)}{p + K + \gamma\left(p + K + v\frac{\partial K}{\partial v}\right)}}.$$

Demnach wird nach Gleichung 7_2), indem

15) $$\begin{cases} 1 - \mu_1 \dfrac{v^{-\frac{2}{\gamma}}}{\vartheta^2} - 2\mu_2 \dfrac{v^{-\frac{3}{\gamma}}}{\vartheta^3} - \cdots = \Theta \\ p + K + \gamma\left(p + K + v\dfrac{\partial K}{\partial v}\right) = \dfrac{1}{P} \end{cases}$$

gesetzt wird,

16) $$c_p = c' + \gamma \frac{R}{J} \frac{\Theta}{1 - \frac{\vartheta}{v} R P \Theta}.$$

Bei dem Rückgang auf ideale Gase muss man, da diese Formel wegen $\gamma = 0$ unbestimmt wird, auf die Gleichung 13) zurückgreifen. Aus der Formel aber erhellt, dass die Abhängigkeit von der Temperatur, abgesehen von ϑ, durch die im Zähler und Nenner gleicherweise vertretene Function Θ bestimmt ist, denn P hängt nur von p und v ab.

Nach 2_4) auf Seite 211 haben wir

17) $$c_v = c' + \gamma \frac{R}{J} \Theta,$$

also

18) $$c_p - c_v = \gamma \frac{R}{J} \frac{\vartheta}{v} P \frac{\Theta^2}{1 - \frac{\vartheta}{v} R P \Theta}.$$

Da nun bei festen Körpern c_p und c_v einander sehr nahe gleich sind und Θ jedenfalls endlich ist, muss P eine kleine Grösse sein. Das ist auch, wie wir bereits wissen, der Fall, da K gross ist (S. 206).

Hieraus und aus der Form der Function Θ ergiebt sich zunächst, dass man in Reihen entwickelt schreiben kann

19) $$c_p = \cdots + B_2 \vartheta^2 + B_1 \vartheta + A_0 + \frac{A_1}{\vartheta} + \frac{A_2}{\vartheta^2} + \cdots$$

also eine Reihe nach positiven und negativen Potenzen von ϑ, woselbst noch die B, A Functionen von v sind, die sich leicht angeben lassen. Weil v bei festen Körpern nur wenig variirt, wird man die A auch als Constanten behandeln dürfen. Sie bekommen dann, da v gleichwohl variirt, nicht die Beträge, die ihnen zukommen. Aber darauf ist bei einer Interpolationsformel nicht viel Werth zu legen.

Für manche Substanzen reicht schon die Form $B_1 \vartheta + A_0$ aus, wie anscheinend für Platin, selbst bis zu hohen Temperaturen. Für einige soll sogar das mittlere Glied A_0 allein genügen, indem diese Substanzen in weiten Temperaturgrenzen keine Veränderlichkeit der specifischen Wärme zeigen. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass auch Substanzen vorhanden sind, für welche vier Glieder eben noch ausreichen. In der That ergeben die Versuche H. F. Weber's, dass

z. B. für Kohlenstoffarten, ebenso für Silicium, Bor und andere Substanzen nur solche Formeln bestehen können, welche einen zweiten Differentialquotienten für c_p nach ϑ ergeben, der für endliche Werthe von ϑ Null werden kann, und das erfordert in unserem Falle, ebenso, wenn man Reihen nur nach positiven Potenzen von ϑ wählt, mindestens vier Glieder, falls nicht bloss Glieder mit negativen Potenzen gewählt werden. Ich nehme die Darstellung

$$c_p = B_1 \vartheta + A_0 + \frac{A_1}{\vartheta} + \frac{A_2}{\vartheta^2}$$

und bilde den Differentialquotienten von c_p nach ϑ. Wir haben

$$\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = B_1 - \frac{A_1}{\vartheta^2} - 2\frac{A_2}{\vartheta^3}.$$

Die magnetisirbaren Substanzen Eisen, Nickel und Kobalt sollen Maxima der specifischen Wärme aufweisen; Eisen etwa bei 700° C. Das wird auf molekulare Umlagerungen, die bei solchen Temperaturen vor sich gehen, geschoben, wobei auch die Magnetisirbarkeit aufhört. Für die Kohlearten ist ein Maximum möglicher Weise dadurch angezeigt, dass die Zunahme von c_p mit wachsender Temperatur von gewissen Temperaturen ab bedeutend abfällt. Nachgewiesen ist ein solches Maximum jedoch noch nicht. Die Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = 0$ ist vom dritten Grade nach ϑ, sie hat also jedenfalls eine reelle Wurzel, so dass ein Maximum stets möglich ist, falls diese Wurzel sich positiv ergiebt. Wie sich die $\ldots B_2, B_1; A_1, A_2 \ldots$ verhalten, hängt von den μ ab und lässt sich nicht im Voraus sagen. Wir haben ferner

$$\frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} = \frac{2A_1}{\vartheta^3} + \frac{6A_2}{\vartheta^4}.$$

Somit, wenn diese Grösse Null sein soll, ohne dass $\vartheta = \infty$ ist,

$$\vartheta = -\frac{3A_2}{A_1}.$$

Also müssen für diesen Fall A_1 und A_2 stets entgegengesetzte Zeichen haben. Wir nehmen an, dass B_1 positiv ist. Ist A_2 positiv, so wäre A_1 negativ, alsdann könnte die Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = 0$ erfüllt werden durch nur einen positiven reellen Werth von ϑ, und es fände dann in der That ein Grenzwerth von c_p, und nur einer, statt. Ist dagegen A_2 negativ, so müsste A_1 positiv sein, in diesem Falle könnte es zwei positive Werthe für ϑ geben, wofür c_p einen Grenzwerth hätte. Nun ist aber, wenn $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta} = 0$ wird, wegen

$$\frac{A_1}{\vartheta^2} + \frac{2A_2}{\vartheta^3} = B_1, \quad \frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} = \frac{2B_1}{\vartheta} + \frac{2A_2}{\vartheta^4}.$$

B_1 sollte positiv sein, für ein positives A_2 wäre also $\frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} > 0$, für ein negatives A_2 könnte $\frac{\partial^2 c_p}{\partial \vartheta^2} < 0$ sein. Ein Maximum von c_p kann also nur im zweiten Falle stattfinden, für ein negatives A_2, und dann gäbe es zwei Maxima oder gar keines. Dagegen würde c_p ein Minimum, und nur eines haben, ohne zugleich ein Maximum zu besitzen, wenn A_2 positiv ist.

Bilden wir aber den dritten Differentialquotienten von c_p, so giebt dieser

$$\frac{\partial^3 c_p}{\partial \vartheta^3} = -\frac{6}{\vartheta^5}(A_1 \vartheta + 4A_2),$$

also für $\vartheta = -\frac{3A_2}{A_1}$ den Werth $\frac{-6A_2}{\vartheta^5}$. Somit muss, wenn $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ ein Maximum haben soll, A_2 positiv sein. Mit der obigen Darstellung ist es also nicht möglich, für c_p und für $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ Maxima zu erzielen, sondern nur für c_p ein Minimum, für $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ ein Maximum, wenigstens bei endlichen Werthen von ϑ, und falls eben B_1 positiv ist.

Das Umgekehrte tritt ein, wenn B_1 negativ sein sollte. Ob dieses alles der Erfahrung entspricht, kann ich nicht sagen; für Substanzen, bei denen für $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ ein Maximum festgestellt ist, ist jedenfalls ein Maximum von c_p nicht ermittelt.

Wenn ϑ sehr gross ist, wird c_p durch eine lineare Function der Temperatur dargestellt. Das entspricht der Erfahrung, denn man hat gefunden, dass, zu je höheren Temperaturen man gelangt, um so gleichmässiger c_p sich ändert. Als Beispiel nehme ich die specifische Wärme des Diamants, welcher von allen bisher untersuchten festen Körpern die stärkste Veränderlichkeit dieser specifischen Wärme mit der Temperatur aufweist. Nach H. F. Weber haben wir:

Temperatur t	Specifische Wärme c_p	Temperatur t	Specifische Wärme c_p
— 50,5	0,0635	+ 140,0	0,2218
— 10,6	0,0955	206,1	0,2733
+ 10,7	0,1128	247,0	0,3026
33,4	0,1318	606,7	0,4408
58,3	0,1532	806,5	0,4489
85,5	0,1765	985,0	0,4589

Aus den Zahlenangaben für $-50{,}5^0$; $+85{,}5$; $247{,}0$; $+806{,}5$ findet man die Formel

$$c_p = 0{,}955\,9 - 0{,}000\,188\,9\,\vartheta - \frac{363{,}038}{\vartheta} + \frac{3867{,}33}{\vartheta^2}.$$

Zunächst fällt auf, dass B_1 negativ ist. Das hat jedoch nichts zu besagen, denn B_1 ist zugleich so klein, dass durch geringe Aenderung der Zahlenwerthe ein positiver Betrag resultiren könnte. Auch ist es durchaus nicht nöthig, dass B_1 positiv ist. Ferner haben wir A_1 negativ und entsprechend A_2 positiv. Nach der Formel ist also ein Maximum von $\frac{\partial c_p}{\partial \vartheta}$ möglich und es findet statt bei 47^0. Nach den obigen Zahlen sollte man es bei etwas höherer Temperatur, vielleicht bei 70^0 bis 75^0, vermuthen. Das stimmt also leidlich. Berechnet man ferner c_p für die Temperatur $606{,}7^0$ und $985{,}0^0$, so erhält man die Werthe 0,4271 bezw. 0,4541, beide sind zu klein den beobachteten gegenüber. Doch sind die Beobachtungen an sich ungemein unsicher, schon mit Rücksicht auf die Schwierigkeit bei der Messung hoher Temperaturen und die Annahmen, welche den Berechnungen haben zu Grunde gelegt werden müssen [1]). Bei Bor, Silicium und Graphit stimmt die Formel viel besser. Jedenfalls ist sie geeignet, die thatsächlichen Verhältnisse darzustellen.

Sieht man von Reihenentwickelungen ab, so wären Näherungsformeln auch die folgenden:

$$c_p = a + \frac{b}{1 + \alpha\vartheta},$$

$$c_p = a + \frac{b}{1 + \alpha\vartheta + \frac{\beta}{\vartheta}},$$

$$c_p = a + \frac{b + \frac{c}{\vartheta^2}}{1 + \alpha\vartheta + \frac{\beta}{\vartheta}}$$

u. s. f., unter denen je nach dem Verhalten der betreffenden Substanz beliebig Auswahl getroffen werden kann.

Wir kehren nunmehr zu der allgemeinen Formel für c_p zurück. Da, wie wir wissen, K ausserordentlich gross ist im Verhältniss zu p, wenn der Körper sich lediglich unter Atmosphärendruck befindet, so haben wir nach 9)

$$20_1)\qquad c_p = c' + \frac{1-\gamma}{J} K \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

---

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 343.

also weil $K = \frac{a}{v^2}$ angenommen ist und angenommen werden kann,

$$20_2)\qquad c_p = c' + \frac{a(1-\gamma)}{J}\frac{1}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = c' - \frac{a(1-\gamma)}{J}\frac{\partial \frac{1}{v}}{\partial \vartheta},$$

oder, indem die Dichte mit μ bezeichnet wird,

$$20_3)\qquad c_p = c' - \frac{a(1-\gamma)}{J}\frac{\partial \mu}{\partial \vartheta}.$$

Da a und $1-\gamma$ positiv sind, muss hiernach, so lange die Dichte mit wachsender Temperatur abnimmt, $c_p > c'$ sein. Im Dichtemaximum ist $c_p = c'$ und unterhalb desselben $c_p < c'$. Neben Kupferoxydul ist Diamant eine Substanz, für die anscheinend ein Dichtemaximum festgestellt ist. Für diese Substanz haben wir nach Fizeau

$$v = v_0\,(1 + 0{,}000\,001\,812\,t + 0{,}000\,000\,021\,6\,t^2).$$

Das Minimum von v, das Maximum von μ, liegt bei etwa -43^0. Bei dieser Temperatur wäre also $c_p = c'$, somit nach der obigen Zusammenstellung $c' = 0{,}0703$ und weil das Molekulargewicht des Kohlenstoffs 12 beträgt, die Molekularwärme $mc' = C' = 0{,}844$.

Substanzen, für welche $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}$ negativ ist, würden mit wachsender Temperatur abnehmende specifische Wärme ergeben, falls für sie $\alpha\vartheta$ selbst anwächst. Das scheint bei Jodsilber der Fall zu sein. Diese Substanz zieht sich bekanntlich innerhalb der Temperaturen -60^0 bis $+142^0$ mit wachsender Temperatur zusammen, für diese könnte also im gleichen Temperaturintervall c_p mit wachsender Temperatur abnehmen. In dem Tabellenwerke von Landolt und Börnstein finde ich nun für Jodsilber folgende Angaben:

c_p	zwischen	15^0	und	98^0	gleich	0,061 59
c_p	„	14^0	„	142^0	„	0,057 29
c_p	„	136^0	„	264^0	„	0,057 7

Das entspricht dem obigen.

Sei

$$\frac{a(1-\gamma)}{J}\mu_0 = \lambda,\quad v = v_0\,(1 + \alpha\vartheta),$$

so wird

$$20_4)\qquad c_p = c' + \lambda\,\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}\,\frac{1}{(1+\alpha\vartheta)^2}.$$

Nehmen wir bei Diamant für c' den früher angegebenen Werth 0,0703 an und setzen gemäss der obigen Zusammenstellung c_p für 0^0 gleich 0,1040, so wäre, weil für $t = 0$ das $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} = 0{,}000\,001\,812$

l = 185 98. Für 33° und 86° haben wir nach Fizeau

$$\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} = 0{,}000\,003\,238, \text{ bezw. } 0{,}000\,005\,527,$$

ergiebt sich bei 33° das $c_p = 0{,}1305$, bei 86° das $c_p = 1730$, während sollte $c_p = 0{,}1314$ bezw. $c_p = 0{,}1769$. Die Uebereinstimmung lässt ısichts der so weit abstehenden Temperaturen (— 43° und 0°), für he die Constanten c' und λ bestimmt sind, kaum etwas zu wünschen ȝ, zumal wenn man beachtet, dass bei der Weiterrechnung eine so fremde Formel wie die Ausdehnungsformel concurrirt. Wie weit Ausdehnungsformel angewendet werden darf, weiss ich nicht. es ist sehr bemerkenswerth, dass die Uebereinstimmung selbst bis über 200° vorhanden ist. Für 200° ist $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta} = 0{,}000\,010\,45$ demnach $c_p = 0{,}2644$ statt 0,2685, also selbst bei dieser Temtur noch sehr gut mit der Beobachtung übereinstimmend. Und i sind die Werthe von c' und λ nicht einmal den Beobachtungen ıuer angepasst. Die berechneten Zahlen sind sämmtlich kleiner lie beobachteten; man braucht nur die Constante λ ein wenig zu rn, um die Uebereinstimmung noch viel auffälliger zu machen. genaue Ermittelung der Constanten kommt es mir jedoch nicht sondern nur auf den Nachweis der Richtigkeit der Formel, und ır dürfte hinreichend geführt sein, mindestens für Temperaturen chen — 50° und + 300°. Wie sich die Theorie ausserhalb dieser ızen verhält, weiss ich nicht, da die Formeln für die Ausdehnung t reichen.

Die specifische Wärme der festen Körper bei constantem Volumen ast genau so gross, wie die bei constantem Druck, dem entspricht die Formel 11) der hier dargelegten Theorie. Sie giebt zusammen der unter 9)

$$c_p - c_v = \frac{p + K + \gamma(p - K)}{J}\,\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\,\frac{1}{1 + \gamma\,\frac{v}{\vartheta}\,\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial\vartheta}}}$$

$$= \lambda\,\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}\,\frac{1}{1 + \gamma\,\frac{1}{\vartheta}\,\frac{1 + \alpha\vartheta}{\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}}}\,\frac{1}{(1 + \alpha\vartheta)^2}.$$

$\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}$ ist zwar von der Ordnung von c_p selbst, aber

$$1 + \gamma\,\frac{1}{\vartheta}\,\frac{1 + \alpha\vartheta}{\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial\vartheta}}$$

ross, bis zu 10 und mehr.

Für Kupfer soll sein

$$c_p = 0{,}0910 + 0{,}000\,046\,t,$$
$$\alpha\vartheta = 0{,}000\,047\,88\,t + 0{,}000\,000\,030\,75\,t^2.$$

Mit unserer Formel für c_p, angewendet auf $t = 0^0$ und $t = 100^0$, berechnet sich hiernach $\lambda = 747{,}9$. Für γ haben wir bei Kupfer ermittelt 0,096 28 (S. 206), somit wird

$$c_p - c_v = 0{,}0043, \text{ bei } 0^0,$$
$$c_p - c_v = 0{,}0070, \text{ bei } 100^0.$$

Die specifische Wärme bei constantem Druck würde hiernach bei festen Körpern rascher wachsen als die bei constantem Volumen.

Auf Grund der Formel

$$c_p - c_v = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\vartheta}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = -\frac{\vartheta}{J} \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2$$

kann man die Differenz der specifischen Wärmen ebenfalls berechnen, wenn $\frac{\partial p}{\partial v}$, also der Compressionscoëfficient, bekannt ist. Man findet auf diese Weise für Kupfer bei mittleren Temperaturen als Differenz 0,0024, also von gleicher Grössenordnung wie die aus unserer Theorie sich ergebende Zahl. Mehr wird man bei Anwendung so heterogener Bestimmungsmethoden nicht erreichen können.

Noch auf Folgendes ist aufmerksam zu machen. c_p kann Null werden für solche Temperaturen, für welche

$$c' = -\lambda \frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial \vartheta} \frac{1}{(1 + \alpha\vartheta)^2}$$

ist. Substanzen, bei denen $\frac{\partial(\alpha\vartheta)}{\partial \vartheta}$ unter allen Umständen positiv ist, würden dann ein negatives c' erfordern, sonst könnte c' auch positiv sein. Für Diamant hatten wir $c' = 0{,}0703$, für Kupfer finden wir aus den obigen Angaben $c' = 0{,}0546$, also ebenfalls positiv und von dem Werth für Diamant nicht sehr verschieden. Für Diamant müsste hiernach sein

$$\frac{\partial(\alpha t)}{\partial t} = -0{,}000\,003\,78,$$

das gäbe mit den obigen Formeln für αt als Temperatur -129^0 C. für Diamant. Für Kupfer fände man -2000^0 C. Letztere ist unmöglich, also könnte c_p zwar für Diamant Null sein, nicht aber für Kupfer. Indessen ist kaum zu sagen, welche Bedeutung ersteres haben soll. Die Ausdehnungsformeln werden auch kaum so weit angewendet werden dürfen.

Nach der Definition ist sodann

$$C' = \bar{C}_v - \frac{\overline{R}}{J}\gamma \quad [illegible]$$

Wäre $\overline{C_v}$ bekannt, so vermöchte man hieraus γ zu berechnen, was aber nicht der Fall ist. Umgekehrt ist

$$\overline{C_v} = C' + 1{,}964\,\gamma.$$

Für Kupfer ist $C' = 0{,}0546 \times 63{,}2 = 3{,}451$ und $\gamma = 0{,}0963$, das gäbe $\overline{C_v} = 3{,}63$ etwa, und ist etwas grösser als die Atomwärme, wie sie den gasförmigen Elementen zukommt. Indessen darf man wohl den Schluss hieraus ziehen, weil Kupfer einatomig ist, dass die Formel den Thatsachen entspricht. Ist Kohlenstoff ebenfalls einatomig, wofür die Molekularwärme der Kohlensäure spricht, so hätten wir aus dem Werthe von c' für Diamant $C' = 0{,}0703 \times 12 = 0{,}844$. Die Molekularwärme der Kohlensäure bei constantem Volumen beträgt 7,48 bei 100°, also in der Temperatur, in der dieses Gas dem idealen Zustande jedenfalls nahe steht. Da die Molekularwärme von O_2 etwa 4,95 ist, so wäre hiernach die Molekularwärme (Atomwärme) der Kohle zu 2,53 zu schätzen, was ungefähr der Atomwärme bei constantem Volumen von Quecksilberdampf, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und einiger anderer Gase entspricht. Hiernach hätten wir für Diamant $\gamma = 0{,}85$ etwa, was freilich fast zehn Mal so gross ist wie der Werth für Kupfer. Aber diese Berechnung ist ganz unsicher.

Aus der Gleichung

$$\lambda = \frac{(1-\gamma)\,a\,\mu_0}{J}$$

folgt ferner $K = a\,\mu_0^2 = \frac{J\,\lambda\,\mu_0}{1-\gamma}$. Für Kupfer war $\lambda = 747{,}9$, da $\mu_0 = 8{,}9$ ist, so ergiebt sich etwa $K = 3{,}1 \times 10^5$ Atmosphären. Das ist freilich nur etwa ein Fünftel oder ein Drittel des früher (S. 206) ermittelten Werthes. Gleichwohl darf die Uebereinstimmung nicht als schlecht bezeichnet werden angesichts der so verschiedenen und so unsicheren Daten für die Berechnung.

Für Eisen wird als Formel zur Berechnung von c_p innerhalb der Temperatur von 0° bis 660° C. gegeben:

$$c_p = 0{,}1101 + 0{,}000\,101\,25\,t + 0{,}000\,000\,492\,t^2,$$

also

$$c_p = 0{,}1101 \text{ bei } 0^0 \text{ und } c_p = 0{,}1251 \text{ bei } 100^0\,\text{C}.$$

Da für Eisen

$$\alpha t = 0{,}000\,034\,08\,t + 0{,}000\,000\,027\,8\,t^2$$

[illegible]t, so ergiebt sich

$$c' = +\,0{,}0129; \qquad \lambda = 2853{,}4.$$

[illegible] würde aus unserer Gleichung hiermit folgen $c_p = 0{,}1398$, [illegible] ergiebt $c_p = 0{,}1400$, fast genau damit [illegible]er, λ ist grösser wie bei Kupfer. Da

$C' = 0{,}0129 \times 55{,}9 = 0{,}72$, ferner $\gamma = 0{,}095$ ist, so betrüge für Eisendampf $C_v = 0{,}9$. Das ist freilich wenig gegenüber den entsprechenden Werthen für die Atomwärme mancher Gase. Aber dass es Gase und Dämpfe giebt, die eine ebenfalls geringe Atomwärme haben, ist bekannt. Für K ergiebt sich auch für Eisen ein kleinerer Werth als nach der Berechnung auf Seite 207, jedoch beträgt er bei der Annahme $n = 1$ bereits mehr als sechs Zehntel von dieser Berechnung; und ist diesem Werthe fast gleich, wenn $n = \frac{3}{2}$ angesetzt wird.

Immerhin ist vielleicht die Annahme, dass K auch bei festen Körpern nur proportional dem Quadrate der Dichte variirt, nicht ganz stichhaltig. Die Clausius'sche Annahme $K = \frac{a}{(v + \beta)^2}$ würde besser, wenn auch noch nicht ganz ausreichend, passen. Die Formeln danach zu corrigiren ist so einfach, dass es übergangen werden darf. Auf die hier dargelegte Theorie ist dieses aber von geringem Einfluss. Ausserdem ist zu beachten, dass das Zahlenmaterial äusserst unsicher ist, denn wenn auch vielleicht die besondere Beschaffenheit der Substanz auf die Ausdehnung und die specifische Wärme keinen erheblichen Einfluss besitzt — wiewohl auch hier ein solcher Einfluss zweifellos vorhanden ist —, zeigt sie sich doch von sehr grosser Bedeutung für die Elasticität. Gusseisen hat einen nur halb so grossen Elasticitätscoëfficienten E wie gezogenes Eisen, für Kupfer sind die Unterschiede nach der Beschaffenheit nicht so gross, aber immerhin noch gross genug. Ebenso ist n je nach der Beschaffenheit der Substanz sehr verschieden gross. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass die Metallsorten, an denen von so verschiedenen Beobachtern so verschiedene Grössen wie c_p, $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$, E, n bestimmt sind, gleiche Beschaffenheit gehabt haben.

65. Schmelzen, Verflüchtigen und Umwandeln der festen Körper.

Wir sprechen zunächst vom Schmelzen der festen Körper. Wenn man einem festen Körper ständig Wärme zuführt, so erhöht sich seine Temperatur und zuletzt geht er in eine Flüssigkeit über. Bei vielen Körpern, insbesondere den nicht krystallinischen, geschieht dieser Uebergang stetig, indem sie allmählich erweichen und zuletzt ganz flüssig werden, wie Pech, Paraffin u. s. f. Bei anderen dagegen, wozu die krystallinischen Körper gehören, wie Eis, die meisten Metalle u. s. f., ist dieser Uebergang anscheinend ein plötzlicher, Erweichen tritt nicht ein, sondern sofort Verflüssigen. Sollten die Zwischen-

zustände zwischen fest und flüssig auch hier vorhanden sein, so sind sie jedenfalls so zusammengedrängt, dass man sie gar nicht oder nur schwer von einander zu trennen vermag.

Im ersten Falle ist es nicht möglich, eine Grenze zwischen fest und flüssig anzugeben; die beiden Enden der Reihe zwar sind physikalisch leicht zu unterscheiden und zu definiren, die Zwischenzustände aber können, je nachdem sie näher dem einen oder dem anderen Endzustande liegen, dem festen oder dem flüssigen Aggregatzustande beigezählt werden. Indessen ist es zweckmässig, diese Zwischenzustände von den Endzuständen zu trennen und als besondere Zustände zu behandeln, die Theorie der Elasticität einerseits und die Hydrodynamik andererseits beziehen sich auf die Endzustände. Die plastischen Zwischenzustände zu behandeln, scheint ungemein complicirt und ist nur in wenigen Fällen gelungen. Da bei Substanzen dieser Art die Zustandsfläche für den festen Zustand mit der für den flüssigen durch einen stetigen Zug verbunden ist, ohne Kanten und Risse an der Uebergangsstelle von dem einen Zustand in den anderen, so haben wir für beide Zustände nur eine solche Zustandsfläche. Deshalb hat man auch solche Substanzen überhaupt als Flüssigkeiten betrachtet, zumal sie die Haupteigenschaft der Flüssigkeiten besitzen, nach allen Richtungen gleiche Eigenschaften aufzuweisen.

Im zweiten Falle dagegen ist die Grenze zwischen fest und flüssig hinreichend scharf gezogen; die Zustandsfläche besitzt an der Uebergangsstelle eine scharfe Kante, abgesehen von der Erscheinung der Unterkühlung, über die schon gesprochen ist. Die festen Körper haben von denen der Flüssigkeit, in die sie übergehen, ganz verschiedene Eigenschaften, insbesondere Eigenschaften, welche nach verschiedenen Richtungen verschieden sind. In der That ist es kaum vorstellbar, wie Eigenschaften, die von der Richtung abhängen, sich allmählich ausbilden sollen. Gemenge beider Arten von Substanzen, wie z. B. Wachs, schliessen sich naturgemäss mehr den Substanzen dieser Art an. Die Erscheinungen sind jedoch sehr verwickelt, und solche Gemenge zeigen oft überhaupt keinen einheitlichen Uebergang aus dem einen Zustand in den anderen.

Hiernach ist es bei einer grossen Zahl von Substanzen schwierig, zwischen den beiden Zuständen, fest und flüssig, zu unterscheiden und diese Zustände von einander durch Zuweisung bestimmter Eigenschaften zu trennen. Giebt es doch sogar nach O. Lehmann[1]) und Anderen Substanzen, welche, anscheinend flüssig, gleichwohl die Haupteigenschaft der krystallinischen Stoffe zeigen, nach verschiedenen Richtungen sich verschieden zu verhalten. Man zeichnet darum gegenwärtig die festen Stoffe vor den flüssigen durch die Reibung aus, welche bei den

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 401 ff.

ersteren ausserordentlich viel grösser sein soll als bei diesen. Das reicht für die Grenzzustände, nicht aber für die Zwischenzustände.

Für die thermodynamische Behandlung kommt dieses alles zunächst nicht in Frage, denn die Gleichungen, zu denen diese führt, bestehen nicht bloss für den unmittelbaren Uebergang aus dem festen Zustand in den flüssigen und umgekehrt, sondern überhaupt für zwei benachbarte Zustände — ob diese sich von einander grundsätzlich unterscheiden oder nicht. Die Grössen sind nur richtig zu definiren. Sprechen wir daher im Folgenden auch von „fest“ und „flüssig“ in dem üblichen Sinne der Worte, so sind doch die Ableitungen auch für alle Zwischenzustände gültig, und es ist nicht nöthig, die Vieltheilung, so nothwendig sie rein physikalisch ist, auch in den mathematischen Entwickelungen beizubehalten. Das Physikalische wird aber selbstverständlich im Einzelnen hervorzuheben sein.

Das Schmelzen der festen Körper geschieht nun unter ganz denselben Bedingungen, wie das Verdampfen der flüssigen. Insbesondere existirt eine Schmelztemperatur in dem gleichen Sinne wie eine Verdampfungstemperatur und erhält sich wie diese so lange auf gleicher Höhe, als das Schmelzen andauert und die äusseren Umstände sich nicht ändern. Erst wenn die Substanz zur Flüssigkeit vollständig geschmolzen ist, beginnt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur zu steigen, vorher nicht. Dementsprechend finden die Gleichungen des Abschnittes 50 im ersten Bande dieses Werkes und die in Abschnitt 62 dieses Bandes auch hier Anwendung. Beziehen wir den Index 2 auf den flüssigen, den Index 3 auf den festen Zustand (Index 1 bleibt dem dampfförmigen vorbehalten), so haben wir also für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand

1) $$p_2 = p_3, \qquad \vartheta_2 = \vartheta_3,$$

Gleichungen, welche besagen, dass Flüssigkeit und fester Körper, unter gleichem Druck stehend, gleiche Temperatur haben. Ferner

2) $$\Phi_2 = \Phi_3$$

als Art Schm[illegible] entsprechend der S[illegible]nungsgleichung. [illegible] dann

[illegible] die Schme[illegible] [illegible]schied [illegible] im flüssig[illegible]

[illegible] $= J\vartheta($ [illegible]

[illegible] nden L[illegible]

5) [illegible] $l_2 -$ [illegible]

für [illegible] f[illegible]

$$6) \qquad l = \vartheta \frac{v_2 - v_3}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

für die Schmelzwärme,

$$7) \qquad \int_{v_3}^{v_2} p\,d v = p(v_2 - v_3)$$

für die äussere Arbeit beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand unter dem Druck p.

Wir haben zunächst für einige dieser Grössen das aus der Erfahrung ermittelte zusammen zu stellen und zu erläutern.

Vor allem die Schmelztemperatur:

Bei Substanzen, welche überhaupt eine bestimmte Schmelztemperatur haben, wie die meisten krystallinischen, scheint diese für den Uebergang in den flüssigen Zustand entscheidend zu sein. Gleichwohl ist es denkbar, dass, wie eine Flüssigkeit über ihre Verdampfungstemperatur „überhitzt" werden kann, ohne in den dampfförmigen Zustand überzugehen, so auch ein fester Körper „überschmolzen" zu werden vermöchte und dabei fest bliebe. Für Eis ist dieses einmal behauptet worden, hat sich jedoch nicht bestätigt. Für das Hydrat des Kochsalzes $NaCl + 2\,H_2O$ scheint eine Ueberschmelzung mit Sicherheit durch Frankenheim's Beobachtungen festgestellt zu sein. Die normale Schmelztemperatur dieses Stoffes ist -12^0, unter dem Mikroskop fand er sich jedoch noch bei $+15^0$ fest [1]. Nimmt man dazu, dass Flüssigkeiten überkaltet werden können, ohne dass sie fest zu werden brauchen und bezieht sich auf die entsprechenden Verhältnisse bei dem Uebergang zwischen den beiden Zuständen „flüssig" und „dampfförmig", so kann man die im ersten Bande dieses Werkes Seite 411 ff. angestellten Betrachtungen auf unseren jetzigen Fall übertragen. Die in Fig. 5 daselbst gezeichneten Curven würden dann die Isothermen für den flüssigen und festen Zustand darstellen, und es entspräche das Curvenstück $\alpha\beta$ dem überkalteten Zustande der Flüssigkeit, das $\delta\varepsilon$ dem überschmolzenen des festen Körpers; das Curven[illegible]k $\beta\gamma\delta$ würde absolut labile Zustände geben und nicht realisir[illegible]n.

[illegible] bemerkt, ist das Curvenstück $\delta\varepsilon$ nur in einem, vielleicht in [illegible] festgestellt, seine Existenz also im Allgemeinen sehr un[illegible] ist aber für gewisse Temperaturintervalle (für eine [illegible] Isothermen) mit Sicherheit vorhanden. Ostwald [2]) [illegible] Substanz angegeben, Salol (Salicylsäure-Phenol-[illegible] überkaltete Zustand so sehr stabil ist, dass er [illegible] Flüssigkeit mit Körnchen fester eigener [illegible] aufgehoben werden kann, sonst an-

[1]) [illegible], Bd. 1, S. 994.
[2]) [illegible] 22, S. 289 ff.

scheinend in keiner anderen Weise. Gleichwohl muss es Temperaturen geben, unterhalb denen der flüssige Zustand nicht mehr erhalten bleiben kann, wegen deren auf die S. 228 enthaltenen Entwickelungen zu verweisen ist. Ostwald selbst bemerkt, dass, wenn es solche Temperaturen nicht gäbe, es ganz unverständlich wäre, wie jemals ein Salolkrystall überhaupt habe entstehen können, da sonst das flüssige Salol nur krystallisiren soll, wenn es mit einem festen Salolkrystall in Berührung gebracht wird. So stabil also der Zustand der Ueberkaltung hier scheint, ist er doch von wirklich stabilen Zuständen zu unterscheiden und Ostwald nennt ihn, wie überhaupt jeden Zustand, der schliesslich doch nicht haltbar ist und plötzlich in einen anderen übergeht, metastabil. Die Curvenstücke $\alpha\beta$ und $\delta\varepsilon$ der angezogenen Figur würden also metastabile Zustände bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den festen und aus dem festen in den flüssigen Zustand darstellen. Zu beiden Seiten, rechts bezw. links, sind die im Allgemeinen stabilen Zustände der Flüssigkeit und des festen Körpers, zwischen ihnen die labilen, physikalisch nicht realisirbaren.

Es kann sein, dass das ganze Curvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ weder metastabile noch labile Zustände darstellt, sondern neutrale. Hätten alle Isothermen solche neutrale Theile zwischen dem sicher festen und dem sicher flüssigen Zustande, so wäre die Substanz auf diesen Theilen nicht fest noch flüssig. Das ist der Fall bei den erweichenden, amorphen, Substanzen; für diese existirt eine eigentliche Schmelztemperatur nicht; besser gesagt, zwischen gewissen Temperaturen, jenseits welchen diese Substanzen sicher fest oder sicher flüssig sind, liegen eine Reihe anderer Temperaturen, bei denen man sie ebensowohl als flüssig wie als fest beanspruchen kann. Es sind Temperaturen des plastischen, weichen Zustandes.

Schmelzpunktsregelmässigkeiten sind nicht entfernt in dem Maasse bekannt, oder erkannt, wie Siedepunktsregelmässigkeiten. Bei den Elementen ist die Schmelztemperatur abermals eine periodische Eigenschaft der Atomgewichte [1]). Trägt man die Atomgewichte als Abscissen, die Schmelzpunkte als Ordinaten graphisch auf, so erhält man eine wellenförmige Curve, die einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechende Curve der Atomvolumina aufweist und ergiebt, „dass alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumencurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel umschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten derselben". In den eine natürliche Familie bildenden Elementen wächst die Schmelztemperatur mit wachsendem Atomgewicht; doch giebt es Ausnahmen von dieser Regel, „wie über-

---

[1]) Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1893.

haupt alle auf dem periodischen System fussende Gesetzmässigkeiten nur immer im Grossen und Ganzen Gültigkeit besitzen".

Andere Regelmässigkeiten sind folgende:

In binären normalen Verbindungen, die ein Element gemeinsam haben, sind die Schmelzpunkte periodische Functionen des Molekulargewichts des übrigen Theiles der Verbindungen.

In homologen Reihen haben die Verbindungen mit paarigem Kohlenstoff höheren Schmelzpunkt als die mit unpaarigem (Regel von Baeyer). Folgende Zusammenstellung ist dem citirten Werke von Nernst und Hesse entnommen.

1. Normale Fettsäuren.		2. Bernsteinsäuren.	
Formel	Schmelzpunkt	Formel	Schmelzpunkt
$C_2H_4O_2$	+ 16,7°	$C_4H_6O_4$	+ 180°
$C_3H_6O_2$	tiefer als — 21°	$C_5H_8O_4$	97°
$C_4H_8O_2$	0°	$C_6H_{10}O_2$	148°
$C_5H_{10}O_2$	tiefer als — 16°	$C_7H_{12}O_4$	103°
$C_6H_{12}O_2$	— 2°	$C_8H_{14}O_4$	140°
$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°	$C_9H_{16}O_4$	106°
$C_8H_{16}O_2$	+ 16°	$C_{10}H_{18}O_4$	127°
$C_9H_{18}O_2$	+ 12°	$C_{11}H_{20}O_4$	+ 108°
$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30°		
$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°		
$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9°		
$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2°		

Die beiden Reihen zeigen diese merkwürdige Regel ganz deutlich. Ausserdem bemerkt man, dass bei den Verbindungen mit unpaarem *C* in beiden Reihen der Schmelzpunkt mit wachsendem Molekulargewicht ansteigt. Bei den Verbindungen mit paarem *C* fällt er in der ersten Reihe zuerst, um dann anzusteigen, in der zweiten Reihe fällt er überhaupt mit wachsendem Molekulargewicht.

In isomeren Reihen haben die Paraverbindungen vielfach höheren Schmelzpunkt als die Meta- und Orthoverbindungen, zum Beispiel:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Andere sogenannte „Regelmässigkeiten" verlieren sich gar zu sehr ins Einzelne. Nernst hat noch auf Folgendes hingewiesen, was mit dem Vorstehenden in gewisser Verbindung steht und mit einem sehr bedeutenden Satz, den Ostwald angegeben hat. Feste Substanzen können bekanntlich in verschiedenen Modificationen bestehen, so Schwefel, Phosphor, Selen und besonders sehr viele organische Stoffe. Beim Aufsuchen von solchen Regelmässigkeiten wird es also namentlich darauf ankommen, welche Modificationen mit einander zu ver-

Formel	Schmelzpunkt		
	Paraverbindung	Metaverbindung	Orthoverbindung
$C_6H_4JNO_2$	171°	34°	49°
$C_6H_4BrNO_2$	125°	56°	41°
$C_6H_4NO_2CH_3$	54°	16°	tiefer als —20°
$C_6H_4BrNH_2$	63°	18°	31°
$C_6H_4NO_2COOH$	238°	141°	147°
$C_6H_4ClCOOH$	236°	152°	137°

gleichen sind. Unterhalb der Schmelztemperatur einer Substanz kann ihre Flüssigkeit nur höchstens metastabil sein, im Sinne Ostwald's. Während sie bei der Schmelztemperatur selbst mit der festen Substanz gleiche Stabilität besitzt, ist sie bei tieferer Temperatur weniger stabil, der feste Zustand nimmt also nach der Seite der fallenden Temperatur dem flüssigen gegenüber an Stabilität zu. Besteht nun eine Substanz in zwei Modificationen, von denen eine stabiler ist als die andere, und zwar beide in ihrem Schmelzzustande genommen, so befindet sich die erstere auch mit Bezug auf die Flüssigkeit dieser anderen Modification in einem stabileren Zustande, also so, als ob die Flüssigkeit dieser letzteren ihr gegenüber unterkühlt wäre und hieraus folgt, dass

die stabilere Modification einen höheren Schmelzpunkt haben muss.

Das ist in der That der Fall. So schmilzt die krystallinische in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche Modification des Selens bei 217°, dagegen die weniger stabile amorphe, in Schwefelkohlenstoff lösliche, schon bei 125 bis 130°. Ebenso hat der rothe Phosphor eine höhere Schmelztemperatur, 255°, als der weniger stabile, sich in ihn von selbst verwandelnde, gewöhnliche Phosphor mit 44°. Die Differenzen sind, wie man sieht, unter Umständen sehr bedeutend, und man wird zu zutreffenden Ergebnissen nur gelangen, wenn man bei Stoffen, die in verschiedenen Modificationen auftreten, diejenigen beiderseitigen Modificationen mit einander vergleicht, welche gleiche relative Stabilität besitzen.

Indessen ist es selbstverständlich schwer zu entscheiden, welche relativen Stabilitäten hiernach zusammen zu halten sind, zumal

Stoffe beim Verlassen einer Modification nicht sofort in die stabilste Modification übergehen, sondern in die nächst stabilere.

Diese Regel hat Ostwald erkannt[1]). Man kann die Stabilität eines Systems durch seine freie Energie F messen, je grösser diese

[1]) l. c.

freie Energie ist, um so weniger stabil ist das System. Beim isothermischen Uebergang aus einem Zustande in einen anderen wird hiernach der stabilere Zustand die geringere freie Energie besitzen. Ostwald's Regel besagt also,

> dass ein Körper beim Verlassen einer Modification nicht sofort in diejenige Modification übergeht, welcher die kleinste freie Energie zukommt, sondern in diejenige, welche die nächst kleinere freie Energie hat.

Es wird die ganze Stufenleiter der freien Energieen, welche die Substanz in den verschiedenen Modificationen bei im Uebrigen gleichen Verhältnissen haben kann, durchlaufen, bis zu der geringsten freien Energie. Als Beispiel führt Ostwald Quecksilberjodid an; die rothe Modification ist stabiler als die gelbe. Vermischt man aber Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung zur Fällung des Quecksilberjodids, so erscheint zunächst die gelbe Modification des Jodids, die dann erst in die stabilere rothe Modification übergeht. Der Uebergang kann jedoch für lange Zeit aufgehalten werden, wenn die Fällung des Jodids aus einer alkoholischen Lösung dieser Substanz mit Wasser geschieht. „Ebenso sublimirt Quecksilberjodid auch unterhalb der Umwandlungstemperatur immer in der gelben Form, und diese wandelt sich erst langsam in die rothe, beständigere, um."

Verdichtet man Phosphordampf durch Abkühlung bis unter die Schmelztemperatur, so entsteht zunächst die metastabile Flüssigkeit, dann der ebenfalls metastabile feste gelbe Phosphor, zuletzt der stabile rothe. „Cyangas giebt beim Abkühlen nicht das beständige Paracyan, sondern das unbeständige flüssige Cyan." Der Uebergang kann sogar durch Modificationen geschehen, die so labil sind, dass sie bei geringstem Anlass explosionsartig sich verwandeln. „So geben die Dämpfe der Cyanursäure, die mit denen der Cyansäure identisch sind, beim Verdichten die der letzteren, obwohl diese so unbeständig ist, dass sie sich bei geringer Erwärmung unter Explosion in Cyamelid verwandelt." Gerade bei isomeren Stoffen, die identische Dämpfe geben, soll nach Ostwald ausnahmslos bei Verdichtung von allen möglichen Formen zuerst die unbeständigste Form erscheinen.

Die vorstehenden Beispiele dürften genügen, den Sinn des merkwürdigen Ostwald'schen Satzes, der offenbar von ausserordentlicher Tragweite ist, darzuthun. Für unseren jetzigen Fall aber erhellt hieraus, dass durch diese Complication die Ermittelung entsprechender Modificationen noch weiter erschwert ist, da nun auch nicht einmal mehr feststeht, ob eine zuletzt erreichte Modification auch unter allen Umständen die für den betreffenden Körper stabile, letzte, ist.

Ehe wir die Schmelztemperaturen weiter betrachten, haben wir noch vorläufig von der Dichteänderung bei dem Schmelzen und von der Schmelzwärme zu sprechen.

Hinsichtlich der Dichteänderung verhalten sich die Stoffe sehr verschieden. Manche, wie Eis, Wismuth, Eisen, Kaliumnitrat und vielleicht noch andere ziehen sich beim Schmelzen zusammen; die feste Phase schwimmt dann auf der flüssigen.

Eine Volumeinheit Eis bei 0° giebt nach Kopp 0,908 Volumeneinheiten Wasser gleicher Temperatur, eine Volumeneinheit festes Wismuth bei seiner Schmelztemperatur 0,97 Volumen flüssiges Wismuth. Für Eisen sind entsprechende Verhältnisszahlen nicht bekannt. Hinsichtlich anderer Substanzen schwanken die Angaben. Nach Nies und Winkelmann[1]) sollen Zinn, Zink, Antimon und Kupfer sich wie die genannten Körper verhalten, die feste Phase also bei ihnen auf der flüssigen schwimmen. Nach Anderen soll das mindestens für Zinn nicht der Fall sein. Andererseits ist es sicher, dass sehr viele Stoffe beim Schmelzen eine Volumenvermehrung erfahren. So Schwefel, Phosphor, Stearin, Chlorcalcium und eine Anzahl anderer.

Folgende Zusammenstellung von Vicentini und Omodei entnehme ich aus der Winkelmann'schen Encyklopädie der Physik, die Zahlen für Wasser sind nach Bunsen, die für Ameisensäure und Essigsäure nach Pettersson gegeben.

Substanz	Dichte		Thermische Ausdehnung $\times 10^{+6}$	
	fest	flüssig	fest	flüssig
Pb	11,005	10,645	129	88
Cd	8,366 5	7,989	170	95
Bi	9,673	10,004	120	40
Sn	7,183 5	6,988	114	69
S	—	1,811 4	482	354
Na	0,951 9	0,928 7	278	210
K	0,851 4	0,829 8	299	250
P	1,806 5	1,745 3	520	376
Hg	14,193	13,690	170	—
H_2O	0,918 66	0,999 88	77	Contraction
CH_2O_2	1,420	1,245	435	817
$C_2H_4O_2$	1,231	1,071	514	1080

Die Ta[illegible] nur [illegible] uth und Eis als Substanzen, die bei der Verflüssi[illegible]n, alle anderen Substanzen dehnen sich aus. D[illegible] Spalten beziehen sich auf die thermischen A[illegible]der Sch[illegible]mperatur; mit Ausnahme der [illegible]alle anderen Substanzen eine [illegible] bei dem Uebergang aus d[illegible]

[1]) Wiedem. Ann.,[illegible]

Ausdehnung im Allgemeinen mit wachsender Temperatur ansteigt, bedeutet dieses eine erhebliche Unstetigkeit im Verhalten dieser Substanzen beim Schmelzen. Am stärksten ist diese Unstetigkeit beim Wismuth, woselbst der Ausdehnungscoëfficient beim Schmelzen der Substanz auf den dritten Theil herabsinkt. Sonst nimmt er um durchschnittlich die Hälfte ab bezw. zu.

Die Volumenänderung geht bei den Substanzen, die wie die krystallinischen plötzlich schmelzen, auch plötzlich vor sich. Bei den anderen Substanzen geschieht sie allmählich, doch zeigt die Curve der Volumenänderung mit wachsender Temperatur auch bei diesen an einer gewissen Stelle einen scharfen Knick, so bei Wachs an der Temperaturstelle 64° C., sie steigt von 0° bis 64° weit steiler an, als späterhin und besteht aus zwei bei 64° scharf auf einander treffenden Theilen. Auch hier ist der Ausdehnungscoëfficient im wirklich flüssigen Zustande zunächst kleiner als im voraufgehenden noch plastischen. Eigenthümlich verhält sich das Rose'sche Metall und das Stearin; es tritt bei der Verflüssigung erst eine Volumenabnahme und dann eine Volumenzunahme ein, was auf Umlagerungen in neue Modificationen hindeutet.

Je nach der Art des Stoffes ist also

$$v_2 - v_3 \gtreqless 0.$$

Das Gleichheitszeichen gilt für die amorphen Stoffe, welche plastische Zustände haben, und zwar für den letzten plastischen und den ersten flüssigen Zustand.

Aus Gleichung 5) folgt, dass hiernach die freie Energie der Substanzen im festen Zustande kleiner, gleich oder grösser sein kann, als die im flüssigen. Dem zufolge, was vorhin von dieser Energie gesagt ist, werden hiernach Substanzen, welche beim Schmelzen an Volumen zunehmen, im flüssigen Zustande stabiler sein als im festen, solche, welche an Volumen abnehmen, wie Wasser, im festen Zustande stabiler sein als im flüssigen. Substanzen, welche in beiden Zuständen gleiches Volumen haben, sind auch in beiden Zuständen gleich stabil oder labil. Alles dieses bezogen auf die Schmelztemperatur und normale Verhältnisse.

Die Schmelzwärme l ist stets positiv, das heisst, beim Schmelzen wird stets Wärme verbraucht, ob dabei eine Volumenvermehrung oder eine Volumenverringerung eintritt. Da im letzteren Falle äussere Arbeit gewonnen wird, so ergiebt sich, dass die Wärme zur Leistung innerer Arbeit verbraucht wird. Worin diese innere Arbeit besteht, ist — namentlich wenn Volumenverringerung eintritt — nicht leicht ...agen; es müssen trotz dieser Volumenverringerung Molekular-
... Indessen ergiebt sich aus Gleichung 4), dass
... im Falle einer Volumenverringerung die
...r sein muss als sonst.

Von der Schmelzwärme selbst werden wir bald zu sprechen haben. Zunächst richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die sie bestimmende Gleichung 6). Aus dieser Gleichung folgt nämlich

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{Jl}{\vartheta} \frac{1}{v_2 - v_3}, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial p} = \frac{\vartheta}{Jl} (v_2 - v_3).$$

Da l und ϑ positiv sind, so folgt, dass $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$, und also auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$ positiv oder negativ ist, je nachdem sich $v_2 - v_3$ grösser oder kleiner als Null erweist.

Hiernach wächst mit wachsendem Druck die Schmelztemperatur an, wenn das Volumen im flüssigen Zustande grösser ist als im festen und sie nimmt mit wachsendem Druck ab, wenn umgekehrt das Volumen im flüssigen Zustande kleiner ist als im festen.

Dieser Satz und die zugehörige Gleichung ist bereits 1849 von James Thomson entdeckt worden. Für Eis, Wismuth, Eisen und andere Stoffe, die sich wie diese genannten verhalten, haben wir also Sinken der Schmelztemperatur mit wachsendem Druck zu erwarten, für die anderen Stoffe muss die Schmelztemperatur steigen. So beträgt die Schmelzwärme l des Eises auf Gramm bezogen etwa 79,25 Gramm-Calorien, da $v_2 - v_3 = -0{,}092$ ist, so haben wir hiernach, wenn wir ∂p in Atmosphären messen,

$$\partial \vartheta = -\frac{273 \times 1\,013\,217 \times 0{,}092}{79{,}25 \times 42\,200\,000} \partial p = -0{,}007\,609^0 \, \partial p.$$

Die Druckzunahme um eine Atmosphäre bewirkt also eine Schmelzpunkterniedrigung des Eises um 0,007 609° C. Für 8,1 und 16,8 Atmosphären ergeben sich hiermit als Schmelzpunkterniedrigungen — 0,062° bezw. — 0,128°, während William Thomson durch unmittelbare Beobachtung erhielt — 0,059 bezw. — 0,129, Zahlen, die mit den berechneten fast genau übereinstimmen. Ferner geben Battelli's Beobachtungen folgende Zusammenstellung:

Substanz	l	$v_2 - v_3$	ϑ in °C.	$\partial\vartheta$ in °C. für 8 Atm. ber.	für 8 Atm. beob.	für 12 Atm. ber.	für 12 Atm. beob.
Naphtalin . . .	35,50	+ 0,146	352,2	+ 0,286	+ 0,282	+ 0,405	+ 0,423
Nitronaphtalin	25,32	+ 0,078	329,0	+ 0,196	+ 0,180	+ 0,294	+ 0,300
Paratoluidin .	39,00	+ 0,066	311,9	+ 0,102	+ 0,100	+ 0,153	+ 0,140
Diphenylamin .	21,30	+ 0,062	324,0	+ 0,185	+ 0,180	+ 0,277	+ 0,260
Naphtylamin .	19,70	+ 0,041	316,4	+ 0,130	+ 0,105	+ 0,195	+ 0,180

Auch hier stimmen die Ergebnisse der Beobachtung und Berechnung gut überein.

Wir gehen nun genauer auf den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Druck ein. Für Tetrachlormethan hat Amagat die Schmelzpunktsänderung bis zu 1160 Atmosphären verfolgt [1]. Die gesammte Aenderung beträgt fast 50°, nämlich es war für diese Substanz

bei . . .	1	210	620	900	1160 Atmosphären
Schmelzpunkt	— 30	— 19.5	± 0	[illegible]	— 19.5° C.

Bei Benzol ergab eine Druckerhöhung von 1 Atmosphäre auf 700 Atmosphären eine Schmelzpunkterhöhung von — 5.4° C. auf + 22° C. Die theoretische Formel ist nicht anwendbar, weil die anderen Daten nicht bekannt sind. Dass die Schmelzpunkterhöhung nicht einfach der Druckerhöhung proportional ist, zeigt zugleich das erste Beispiel, da sie von 1 bis 620 Atmosphären 30°, in dem nur wenig geringeren Intervall von 620 bis 1160 aber nur 19.5° beträgt. Daraus folgt — was an sich schon wahrscheinlich ist —, dass p, l, $v_2 - v_3$, ϑ nicht unabhängig von einander sind. Denkt man sich für ϑ und $\frac{v_2 - v_3}{l}$ Mittelwerthe eingesetzt, nimmt als solche für ϑ das arithmetische Mittel der Grenztemperaturen an und bezeichnet das Mittel von $\frac{v_2 - v_3}{Jl}$ durch $\left(\frac{v_2 - v_3}{Jl}\right)$, so wird innerhalb der obigen Intervalle für Tetrachlormethan

$$\frac{p_2 + p_1}{2} = 105,\ 415,\ 760,\ 1030 \text{ Atmosph.}$$

$$\left(\frac{v_2 - v_3}{Jl}\right) = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{(p_2 - p_1)\frac{\vartheta_2 + \vartheta_1}{2}} = 202,\ 180,\ 129$$

Die Zahlen nehmen mit wachsendem Druck stän

nicht in gleichmässiger Weise. Jedenfalls ist also die G.

nicht unabhängig vom Druck bezw. der Temperatur, sei es, d
mit wachsendem Druck, wachsender Temperatur, abnimmt, ode
entsprechend zunimmt. In manchen Fällen ist eine Abnahme
mit sinkender Temperatur festgestellt. Selbstverständlich kann auc
beides stattfinden.

Indessen steht nicht fest, ob nicht die Substanz schon in Folge der Versuche selbst verschiedene Modificationen durchgemacht hat [2].

---

[1]) Compt. rend., Bd. 105, S. 165.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 68 (1898), S. 474 u. 490.

was G. Tammann vermuthet, dessen Untersuchungen bald eingehend dargelegt werden sollen.

Für Naphtalin liegen Beobachtungen von Barus[1]) vor, welche sowohl die Schmelztemperatur, als die Volumendifferenz $v_2 - v_3$ betreffen. Die letztere Grösse erwies sich, soweit die Drucke reichen, als positiv. Bei 83°, entsprechend einem Druck von 80 Atmosphären, betrug die Volumenänderung $v_2 - v_3$ gegen 23 Proc., bei 100°, entsprechend einem Druck von 567 Atmosphären, war sie noch 19,8 Proc., also nahm sie zwar mit wachsendem Druck ab, jedoch ziemlich langsam, und es würde sich um enorme Drucke handeln, ehe $v_2 - v_3$ ganz gleich Null ist, bei der Verflüssigung also keine Volumenänderung eintritt (S. 234). v_2 nahm selbstverständlich mit wachsendem Drucke für sich ab, ebenso v_3; die isopiestische Curve der Flüssigkeit setzte sich stetig für den unterkühlten Zustand fort. Trat nach der Unterkühlung Gefrieren ein und wurde der Druck erniedrigt, so stieg v_3 an, bis bei normalem Druck die Substanz wieder schmolz und sich zum normalen Volumen plötzlich dehnte. Wie weit die Unterkühlung mit ansteigendem Druck gehen konnte, hing von vielen Umständen ab, selbst von der Menge der untersuchten Substanz. Die weitere Untersuchung ergab nun für die normalen Schmelztemperaturen unter verschiedenen Drucken

bei $p =$	. . 1	80	277	567	1435	Atmosphären
$t =$	. . 79,2	83	90	100	130	°C.
$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} =$	. . —	26,0	27,7	28,3	28,7	

Die Zahlen wachsen mit wachsendem Druck, um so mehr wächst $\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ und somit auch $\frac{Jl}{v_2 - v_3}$, so dass umgekehrt $\frac{v_2 - v_3}{l}$ abnimmt. Das stimmt mit dem von Amagat für Tetrachlormethan erhaltenen Ergebniss und die Grössenordnung entspricht ebenfalls der für die genannte Substanz geltenden. Da $v_2 - v_3$, wie wir sahen, sich nur sehr wenig ändert, muss die Aenderung von $\frac{v_2 - v_3}{l}$ wesentlich der Grösse l zur Last fallen, diese Grösse muss also bei Naphtalin mit wachsender Temperatur steigen, was auch der Theorie genügen würde.

Entsprechende Versuche von Hodgkins haben Folgendes ergeben:

---

[1]) Bei G. Tammann, Wied. Ann., Bd. 66 (1898), S. 475 ff.

Substanz	Druck in Atmosphären		
	1	519	792
	Schmelztemperatur t ° C.		
Walrat	51,0	60,0	80,2
Wachs	64,5	74,5	80,2
Stearin	107,0	135,2	140,5
Schwefel	72,5	73,6	79,2

Die Zahlen verlaufen, wie man sieht, sehr ungleichmässig. Man erhält:

Substanz	Mittlerer Druck in Atmosphären	
	260	655,5
	$\left(\frac{v_2 - v_3}{J l}\right) \times 10^{-7}$	
Walrat	529	2157
Wachs	564	596
Stearin	1381	473
Schwefel	61	587

Nur Stearin verhält sich wie das vorher behandelte Tetrachlormethan und Naphtalin, die anderen Substanzen verhalten sich entgegengesetzt. Also lässt sich über die Aenderung der Grösse $\frac{v_2 - v_3}{l}$ doch nichts allgemein voraussagen.

Zu einem bemerkenswerthen Ergebniss ist Damien gelangt. Nach seinen Versuchen an Walrat, Paraffin, Wachs, Naphtalin und Naphtylamin, Nitronaphtalin, Paratoluidin, Diphenylamin soll sich die Schmelztemperatur als Function des Druckes darstellen lassen durch die Formel

$$\vartheta = \vartheta_0 + a(p - 1) + b(p - 1)^2.$$

Die Grösse b hat sich in allen Fällen als negativ erwiesen. Demnach würde ϑ mit wachsendem Druck bis zu einem Maximum ansteigen und dann wieder abnehmen. Das ist für Naphtylamin auch durch unmittelbare Beobachtung festgestellt. Folgende aus der Winkelmann'schen Encyklopädie entnommene Zusammenstellung zeigt dieses Verhalten.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Das Maximum tritt ein bei etwa 80 Atmosphären Druck. Nach Damien's Formel wäre

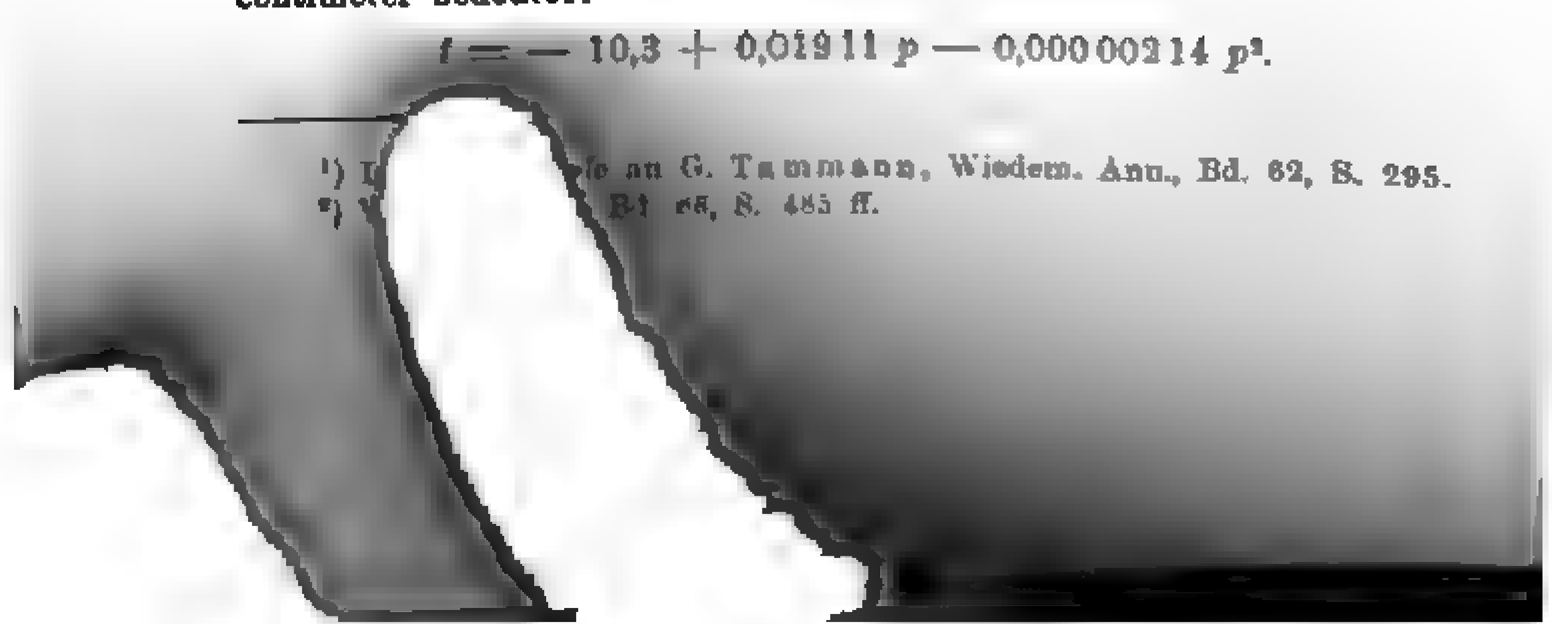
$$d\vartheta = [a + 2b\,(p - 1)]\,dp,$$

p Atmosphären	t °C. beobachtet	berechnet
1	49,75	49,75
62	50,49	50 40
81	50,54	50,45
93	50,33	50,44
143	50,01	50,0[illegible]
166	49,83	49,75
173	49,65	49,63

und da b negativ ist, würden sich die genannten Stoffe oberhalb des Druckes von $1 - \frac{a}{2b}$ wie solche Substanzen verhalten, welche sich beim Schmelzen zusammenziehen. Der Grenzdruck für die genannten Stoffe wäre bei Walrat etwa 650, bei Paraffin etwa 300, bei Wachs etwa 760, bei Naphtylamin etwa 82 Atmosphären. Substanzen wie Wasser, Wismuth u. s. f. befänden sich hiernach bereits bei Atmosphärendruck oberhalb dieses Grenzdruckes. Und ferner ergäbe sich, dass $v_2 - v_1$ mit wachsendem Druck variiren muss und sogar sein Zeichen ändern kann. Das ist alles von sehr grossem Interesse und wird später noch weiter verfolgt werden. Barus[1]) hat die Richtigkeit der Beobachtungen von Damien sehr stark in Zweifel gezogen, mindestens die Anwendbarkeit seiner Formeln zur Extrapolation. Für keine der Substanzen, für welche diese Formeln Grenzdrucke festsetzen, hat er durch unmittelbare Versuche solche Grenzdrucke nachweisen können, wiewohl er in seinen Beobachtungen über diese Grenzdrucke nach Damien's Formeln weit hinausgegangen ist.

Indessen ist das wichtigste Ergebniss von Damien's Untersuchungen, dass nämlich bei einer solchen Darstellung der Schmelztemperatur als Function des Druckes das quadratische Glied negativ ist, doch bestätigt und damit das Vorhandensein eines Grenzdruckes als solchen gesichert worden. Tammann[2]) nämlich hat zunächst entsprechende Untersuchungen für Benzol, Dimethyläthylcarbinol, Trimethylcarbinol, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Benzophenon und Phosphor ausgeführt. In allen Fällen hat er die Constante b negativ gefunden. So giebt er für Dimethyläthylcarbin folgende Formel und Zusammenstellung, woselbst p den Druck in Kilogramm auf Quadratcentimeter bedeutet:

$$t = -10{,}3 + 0{,}01911\,p - 0{,}00000214\,p^2.$$



[1]) [illegible] an G. Tammann, Wiedem. Ann., Bd. 62, S. 295.
[2]) [illegible] Bd. 66, S. 485 ff.

p	t beobachtet	t berechnet	Differenz
0	— 10,3	— 10,3	0,0
500	— 1,3	— 1,3	0,0
1000	+ 7,0	+ 6,7	— 0,3
1500	+ 14,2	+ 13,6	— 0,6
2000	+ 19,7	+ 19,4	— 0,3
2500	+ 24,8	+ 24,1	— 0,7
3000	+ 28,4	+ 28,8	+ 0,4
3500	+ 30,3	+ 30,4	+ 0,1

Der Grenzdruck läge bei 4500 kg Druck auf 1 qcm und die höchste Schmelztemperatur betrüge + 35°.

Tetrachlorkohlenstoff ist die auch von Amagat untersuchte Substanz Tetrachlormethan, in der That hat auch Tammann gefunden, dass diese bei den Versuchen spontan in verschiedenen Modificationen auftrat. Für Phosphor lautet Tammann's Formel

$$t = 43{,}9 + 0{,}0288\,p - 0{,}000\,001\,p^2.$$

Die Beobachtungen gehen von Drucken 0 kg bis 2000 kg auf 1 qcm die Schmelzpunkte variiren von 43,9° bis 97,4°, also sehr erheblich.

Später[1]) hat Tammann seine Untersuchungen auf Naphtalin, Wasser, Kohlensäure, Aethylenbromid, Blausäure, Chlorcalciumhydrat mit 6 H_2O, Methylsenföl, Paraxylol, Diäthylamin, Dimethyläthylcarbinol ausgedehnt, immer mit dem nämlichen Ergebniss der Darstellbarkeit der Schmelztemperatur durch eine Formel der obigen Art.

Hiernach, schliesst Tammann, kann kein Zweifel mehr bestehen, dass in dem der Untersuchung unterworfenen Theile der Schmelzdruckcurve $\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p^2}$ negativ ist, was ja Damien's Versuche schon ergeben hatten.

Einzelheiten theile ich nur für zwei Fälle, die der Kohlensäure und des Wassers, mit, weil dabei einiges zur Sprache kommt, was für die Beurtheilung der ganzen Erscheinung von Wichtigkeit ist.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten Kohlensäure liegt bei $t = -56{,}7^0$ C., wobei der Druck 5,1 Atmosphären beträgt. Bei höheren Drucken liegt der Schmelzpunkt höher, so haben wir, wenn der Druck in Kilogramm pro 1 qcm ausgedrückt wird:

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 562 ff.

p	t	p	t
926	— 40,0	2792	— 7,43
965	— 37,5	3156	+ 3,20
1592	— 27,1	3487	+ 10,92
2158	— 17,64		

Bis zum Druck 2792 und der Schmelztemperatur — 7,43 steigt die Curve, welche die obigen Zahlen zusammenfasst, die Schmelzdruckcurve, ganz gleichmässig an, von da an knickt die Curve zu weit steilerem Gang gegen die p-Axe um. Der erste Theil der Curve interpolirt und fortgesetzt giebt folgende zusammengehörige Werthe:

p	t	p	t
0	— 56,8	2500	— 12,25
500	— 47,4	3000	— 4,0
1000	— 38,0	3500	+ 3,5
1500	— 28,8	4000	+ 10,5
2000	— 20,5		

Die Gleichung ist

$$t = -56{,}8 + 0{,}019\,99\,p - 0{,}000\,000\,75\,p^2.$$

Man sieht, wie diese Curve von etwa $p = 2800$ ganz anders weitergeht, als nach den oben mitgetheilten Zahlen der Fall ist. Sie erreicht 10,92 erst bei Drucken weit über 4000. Der zweite Theil der wirklichen Schmelzdruckcurve würde nach $p = 0$ hin extrapolirt $t = -85^0$ etwa ergeben statt $-56{,}8^0$, und genauer interpolirt, sicher noch viel tiefere Temperatur. Tammann betrachtet die Kohlensäure auf diesem zweiten Theil der Curve als in neuer Modification befindlich, die er Modification II nennt, sie würde sich vor der gewöhnlichen Kohlensäure durch tieferen normalen Schmelzpunkt und dadurch auszeichnen, dass dieser Schmelzpunkt viel rascher mit wachsendem Druck ansteigt als bei dieser. Die Schmelzdruckcurve dieser Kohlensäure II würde die der Kohlensäure I bei $p = 2800$ und $t = -7{,}5^0$ schneiden. Durch einen Kunstgriff gelang es Tammann, über $p = 2800$ die Kohlensäure sowohl in der Modification I als in der II zu verfolgen. Denkt man sich beide Modificationen bei gleichem Druck hinreichend unterkühlt, so gelangt man zu Temperaturen, in denen nur die Modification I besteht; steigert man die Temperatur, so tritt ein Zustand ein, in welchem die Modification I in die II überzugehen beginnt, bis zuletzt I ganz verschwunden ist. Doch findet das nicht statt unterhalb des Druckes $p = 2800$. Jedem Druck $p > 2800$

entspricht eine Temperatur, bei der die Umwandlung beginnt. Tammann spricht darum von einer Umwandlungscurve. Es ist diejenige, unterhalb deren (mit Bezug auf die Temperatur) nur Kohlensäure I auftritt, oberhalb derselben bestehen zunächst beide Modificationen neben einander, zuletzt ist nur die Modification II vorhanden. Für die Umwandlungscurve der Kohlensäure gilt die Gleichung

$$t = -7{,}5 + 0{,}0114\,(p - 2800),$$

für die Schmelzdruckcurve der Modification II oberhalb $p = 2800$ die

$$t = -7{,}5 + 0{,}0275\,(p - 2800).$$

Die beiden Schmelzdruckcurven und die Umwandlungscurve stossen im Punkte $p = 2800$, $t = -7{,}5$ zusammen. Der maximale Schmelzpunkt für Kohlensäure I mit gegen $t = +60^0$ läge bei $p = 13000 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{qcm}}$. Bei der kritischen Temperatur der Kohlensäure wäre für I das $p = 6100$, für II das $p = 4200$ und der Umwandlungsdruck betrüge 6500 kg auf den Quadratcentimeter. Experimentell gelangt man von einer dieser Curven zu den anderen am bequemsten durch rasche Druckerniedrigung.

Eis und Wasser hat Tammann mehrmals und sehr eingehend untersucht. Er findet, dass der Verlauf der Schmelzdruckcurven auf drei Modificationen des Eises hinweist. In der ersten Arbeit [1]) scheint er Eis nur in einer Modification anzunehmen, die Schmelztemperatur des Eises soll bis in die Nähe von $p = 2000 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{qcm}}$ und $t = -20^0$ C. ziemlich gleichmässig, wenn auch nicht genau linear verlaufen, dann aber soll sie mit ferner wachsendem Druck sehr rasch abnehmen, derartig, dass bei $p = 2200 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{qcm}}$ schon $t = -39^0$ ist. Folgende Zusammenstellung der Beobachtungen ist sehr lehrreich.

p	t	p	t
1	0,00	2000	— 21,1
473	— 3,44	2069	— 23,8
737	— 5,71	2172	— 26,0
1116	— 9,40	2165	— 26,0
1107	— 9,54	2195	— 30,0
1643	— 15,45	2211	— 35,4
1650	— 15,45	2217	— 39,0
2003	— 21,09	2177	— 40,5

Bis -20^0 kann man als Interpolationsformel benutzen

$$p = -140{,}0\,t + 2{,}11\,t^2.$$

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 564 ff.

Die Vergleichung mit den früher (S. 236) mitgetheilten Ergebnissen anderer Forscher giebt ganz gute Uebereinstimmung. Zwischen — 39 und — 40° C. beginnt für noch weiter fallende Temperaturen der Druck abzunehmen, dazwischen wäre also $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$, worüber später.

Wohl wegen der scharfen Wendung der Schmelzdruckcurve bei $t = -20^0$ ist Tammann in seinen weiteren Arbeiten über das Verhalten des Eises dazu gekommen, aus gleichem Grunde wie bei der Kohlensäure auch das Eis auf mehrere Modificationen zu untersuchen [1]). Er dehnte seine Beobachtungen auf Temperaturen von 0 bis — 80° und Drucke von 1 bis $3200 \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$ aus, besondere Beobachtungen erstreckten sich auf Temperaturen von — 22 bis — 15° bei Drucken von 3200 bis $4000 \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$ und auf Temperaturen von — 80 bis — 180° und den Druck $1 \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$.

Von 0° bis gegen — 22° haben wir es mit dem gewöhnlichen Eise zu thun, Modification I. Das Ergebniss der Beobachtungen entspricht dem früher gewonnenen, die Zahlen weichen ein wenig ab. Es ist, aus den Beobachtungen interpolirt:

$p \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$	t ° C.	$-\frac{\partial p}{\partial t}$
1	— 0,1	135
336	2,5	112
615	5,0	110
890	7,5	106
1155	10,0	100
1410	12,5	86
1625	15,0	84
1835	17.5	81
2042	20.0	75
2200	— 22,1	

Die Zahlen für $\frac{\partial p}{\partial t}$ nehmen mit wachsendem Druck ab, doch verlaufen sie nicht sehr regelmässig. Die Schmelzdruckcurve krümmt sich zur Druckaxe hin und hat etwas oberhalb — 2,5° einen Wendepunkt.

Die beiden anderen Modificationen des Eises verhalten sich anders. Um auf deren Schmelzdruckcurven zu gelangen, „bedarf es eines kleinen Kunstgriffs. Steigert man zwischen — 16° und — 22° den Druck über

[1]) Ann. d. Physik. Vierte Folge. Bd. 2 (1900), S. 1 ff.

den Schmelzdruck einer der neuen Eisarten, so tritt ihre spontane Bildung, was ja so häufig stattfindet, nicht sobald ein. Im Laufe einer halben Stunde bildet sich bei — 21° unter 3000 bis 3500 $\frac{kg}{qcm}$ in 40 ccm kein Stern jener Eisarten, das Wasser bleibt flüssig (was den früheren Beobachtungen entsprechen würde). Um auf die Schmelzcurven der Eisarten II und III zu gelangen, muss man die Temperatur des gewöhnlichen Eises unter — 22° erniedrigen und den Druck auf mindestens 2400 $\frac{kg}{qcm}$ steigern. Erniedrigt man die Temperatur auf — 30 bis — 60°, so erhält man das Eis III, bei — 80° das Eis II. Verkleinert man nun das Volumen bis zur vollständigen Umwandlung des Eises I, so gelangt man bei Erwärmung, wobei der Druck am besten auf 2500 $\frac{kg}{qcm}$ oder höber zu halten ist, auf eine der Schmelzcurven, je nachdem, welche der Eisarten man hatte entstehen lassen".

Für die Schmelzdruckcurve des Eises III giebt Tammann die Formel

$$t = -22^{\circ} + 0{,}004\,38\,(p - 2200) - 77 \times 10^{-3}\,(p - 2200)^2.$$

Der maximale Schmelzpunkt des Eises III wäre — 15,8°, der Grenzdruck 5040 $\frac{kg}{qcm}$. Die Schmelzdruckcurve des Eises III schneidet die des Eises I im Punkte $t = -22^{\circ}$, $p = 2200\,\frac{kg}{qcm}$. Die Umwandlungscurve des Eises I in Eis III liegt ganz zwischen den Drucken $p = 2200$ und $p = 2255$, von — 22° ($p = 2200$) einerseits und — 80° ($p = 2210$) andererseits senkt sie sich nach $p = 2255$ hin und erreicht den tiefsten Punkt etwa bei — 47°. In ihrem Treffpunkt mit der Schmelzdruckcurve des Eises I beginnt die Schmelzdruckcurve des Eises III.

Was das Eis II anbetrifft, so beginnt die Umwandlungscurve dieser Modification aus Eis I fast an derselben Stelle wie die des Eises III aus Eis I, jedoch bei etwas niedrigerem Druck. Die Curve verläuft bis $t = -37^{\circ}$ und $p = 2240$ etwa mit geringer Senkung — bis zu $p = 2250$ — unterhalb (nach Seite der höheren Drucke) der Umwandlungscurve für III aus I. Dann schneidet sie diese Umwandlungscurve und steigt in einigen Wellen fast geradlinig an bis zum Punkte $t = -80^{\circ}$, $p = 1885$. Bei $t = -37^{\circ}$ und $p = 2240$ etwa können hiernach alle drei Modificationen des Eises bestehen, bei $t = -22^{\circ}$ und $p = 2200$ sogar diese drei Modificationen und ausserdem noch Wasser, also vier Phasen einer einzigen Substanz.

Die Betrachtung der Umwandlungscurven und ihrer Treffpunkte mit den Schmelzdrucklinien giebt Herrn Tammann Veranlassung zu

folgender Auseinandersetzung, welche die latenten Wärmen und die Volumenänderungen beim Uebergange der verschiedenen Modificationen in einander betreffen. Es gehe Eis I in Eis III, dieses in Wasser und Wasser in Eis I über — was bei dem Treffpunkt der Umwandlungscurve von Eis III aus I mit den Schmelzdruckcurven von Eis I und Eis III stattfinden kann —, so haben wir einen Kreisvorgang vor uns, bei dem nichts weiter geschieht. Die Summen aller Volumenänderungen und die aller Umwandlungswärmen müssen also Null sein. Die Volumenänderung aus Eis I in Eis III sei $\Delta v_{1,3}$, die aus Eis III in Wasser $\Delta v_{3,0}$, die aus Wasser in Eis I sei $\Delta v_{0,1}$. Entsprechend seien die Umwandlungswärmen $L_{1,3}$, $L_{3,0}$, $L_{0,1}$, so ist

$$\Delta v_{1,3} + \Delta v_{3,0} + \Delta v_{0,1} = 0,$$
$$L_{1,3} + L_{3,0} + L_{0,1} = 0.$$

Für die L gelten alle Gleichungen der nämlichen Art wie für die Schmelzwärmen, also

$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{1,3} = \frac{\Delta v_{1,3}}{J L_{1,3}},$$
$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{3,0} = \frac{\Delta v_{3,0}}{J L_{3,0}},$$
$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{0,1} = \frac{\Delta v_{0,1}}{J L_{0,1}}.$$

An dem betreffenden Punkte $\vartheta = 273 - 22 = 251$ und $p = 2200$ ist nun nach Tammann

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{1,3} = -0{,}4, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{3,0} = 0{,}004\,24, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{0,1} = -0{,}011\,5$$

und $\Delta v_{1,3} = -0{,}19$ ccm. Damit ergiebt sich aus den obigen Gleichungen

$$L_{1,3} = 3, \qquad L_{3,0} = 70, \qquad L_{0,1} = -73,$$
$$\Delta v_{3,0} = 0{,}05 \text{ ccm}, \qquad \Delta v_{0,1} = 0{,}14 \text{ ccm}.$$

$\Delta v_{0,1}$ ist grösser, $L_{0,1}$ kleiner als bei normalen Verhältnissen ($t = 0^{\circ}$, $p = 1$), im Ganzen ist aber die Uebereinstimmung mit den sonstigen Ermittelungen für diese Grössen gut. Fast dieselben Zahlen erhält man für den Treffpunkt der Uebergangscurve von Eis II aus Eis I mit den Schmelzdruckcurven dieser beiden Eismodificationen, der, wie schon bemerkt, in unmittelbarer Nähe des erstgenannten Treffpunktes liegt.

Die obigen Zahlen lehren noch Folgendes. Der Uebergang von Eis I in Eis III ist mit einer Volumenverringerung verbunden und mit einem Wärmeverbrauch; ebenfalls Wärmeverbrauch bedingt der Uebergang von Eis III in Wasser, es tritt aber Volumenvermehrung ein. Der Wärmeverbrauch zum Schmelzen von Eis III ist kleiner als der

zum Schmelzen von Eis I unter gleichen Verhältnissen. Die Zahlen können selbstverständlich nur approximativ sein.

Die Grösse $\Delta v_{0,1}$, die Volumenvergrösserung beim Uebergange von Wasser in gewöhnliches Eis, ist bei $t = -22^0$ und $p = 2200$ anscheinend grösser als unter normalen Verhältnissen. Das ist eigentlich gegen die Erwartung.

Unter der Annahme, dass $\Delta v_{1,3} = \Delta v_{1,2} = -0{,}19$ ccm ist, berechnet Herr Tammann folgende Tabellen für die Umwandlungscurven von Eis I in Eis II bezw. in Eis III [1]).

Eis I in Eis II.

t in °C.	p in $\frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$	$\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$	$L_{1,2}$
— 24	2230		
		— 0,4	+ 3
32	2252		
		∓ ∞	0
36	2252		
		+ 0,14	— 8
40	2223		
		+ 0,10	— 10
50	2125		
		+ 0,14	— 7
60	2055		
		+ 0,18	— 5
70	2000		
		+ 0,05	— 17
— 80	1800		

Eis I in Eis III.

t in °C.	p in $\frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$	$\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$	$L_{1,3}$
— 22	2200		
		— 0,3	+ 4
30	2225		
		— 0,5	+ 2
40	2245		
		∓ ∞	0
46	2245		
		+ 0,8	— 1
50	2240		
		+ 0,7	— 1,4
60	2236		
		+ 0,6	— 1,6
— 70	2220		

Die Tabellen zeigen, dass zu gewissen Drucken zwei Umwandlungstemperaturen gehören, so für Eis I in Eis III unter $p = 2230$, die Temperaturen -32^0 und -63^0, die um 31^0 von einander verschieden sind. Ferner erhellt, dass die Umwandlung der Eismodificationen in einander bis zu gewissen Drucken bezw. Temperaturen unter

[1]) Die Zahlen sind schon richtig gestellt. Leider sind die schönen Arbeiten, über die hier referirt wird, mit vielen Druckfehlern behaftet, die ein Fernstehender nicht immer corrigiren kann.

Wärmeverbrauch, darauf jedoch unter Wärmeentwickelung stattfindet, bei gewissen Drucken geschieht die Verwandlung ohne thermischen Effect, also adiabatisch, so bei Eis I in Eis II unter dem Druck 2252 zwischen — 32° und — 34°, ähnlich bei Eis I in Eis III unter dem Druck 2245 zwischen — 40° und — 46°.

Die Volumenänderung bei dem Uebergange fest-flüssig unter verschiedenen Drucken hat Herr Tammann[1]) für Benzol, Naphtalin, Phosphor und Dimethylcarbinol ermittelt. Demnach nimmt die Grösse $v_2 - v_3$ mit wachsendem Druck bei diesen Substanzen ständig ab. Zur Darstellung von $v_2 - v_3$ als Function der Schmelztemperatur genügt immer eine lineare Formel. So ist in Cubikcentimeter für 1 g Substanz bei

Benzol . . . $v_2 - v_3 = 0{,}1307 - 0{,}001\,080\,(t - 5{,}43^0)$,
Naphtalin . . $v_2 - v_3 = 0{,}1458 - 0{,}000\,688\,(t - 80{,}1^0)$,
Phosphor . . $v_2 - v_3 = 0{,}0191 - 0{,}000\,077\,(t - 43{,}9^0)$.

Doch soll die Formel für Benzol nicht über 60° hinaus gelten, die Volumenabnahme ist von dieser Temperatur ab viel geringer. Die entsprechenden Formeln für die Schmelzdruckcurven sind (etwas abweichend von den früheren Angaben) bei

Benzol . . $t = 5{,}43 + 0{,}0283\,p - 0{,}000\,001\,98\,p^2$,
Naphtalin . $t = 79{,}80 + 0{,}0351\,p - 0{,}000\,001\,11\,p^2$,
Phosphor . $t = 43{,}93 + 0{,}0275\,p - 0{,}000\,000\,50\,p^2$.

Die Volumenänderungen können dem obigen zufolge Null werden. So für Benzol bei $t = 126^0$, für Naphtalin bei $t = 292^0$, für Phosphor ebenfalls bei $t = 292^0$.

Schwefel ist vom gleichen Forscher auf die Verwandlung der asymmetrischen Modification in die monosymmetrische untersucht. Die Umwandlungscurve hat die Gleichung

$$t = 95{,}4 + 0{,}037\,25\,p + 0{,}000\,002\,13\,p^2.$$

Die Volumenänderung soll vom Druck (also auch der Umwandlungstemperatur) unabhängig immer 0,013 95 ccm für 1 g Substanz betragen. Mit diesen Angaben berechnet sich für $p = 1$ die Umwandlungswärme $L = 2{,}678$ Grammcalorien. Herr Th. Reicher ermittelte $v_2 - v_3 = 0{,}0126$ und $L = 2{,}52$ Grammcalorien. Auf die weiteren theoretischen Auseinandersetzungen Tammann's komme ich bald zu sprechen.

Wenn man bei den Elementen die Ausdehnung der Atomvolumina bei der Schmelztemperatur mit dieser absoluten Schmelztemperatur multiplicirt, so sollen nach Herrn Wiebe[2]) die Producte zu den ent-

[1]) Ann. d. Physik. Vierte Folge, Bd. 3, S. 161.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1761.

sprechenden Producten im Gaszustande in ganzzahligen Verhältnissen stehen. Folgende Tabelle bringt das zur Darstellung.

Element	$\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	ϑ	$\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$
S	0,003 015	389	1,171 63 = 0,003 905 × 300
Se	1 872	492	921 02 3 607 × 250
Te	1 029	764	786 16 3 931 × 200
Zn	795	687	546 16 3 641 × 150
Cd	1 188	590	700 92 3 505 × 200
As	222	775	172 05 3 721 × 50
Sb	630	705	444 15 3 701 × 120
Bi	834	539	465 70 3 725 × 125
In	1 911	451	861 86 3 834 × 230
Tl	1 557	565	879 71 3 665 × 240
Pb	1 530	609	931 77 3 728 × 250
Fe	255	1875	478 13 3 825 × 125
Co	255	1775	452 63 3 721 × 125
Ni	0,000 255	1725	0,439 88 = 0,003 520 × 125

Herr Wiebe hat zum Verständniss dieser und einer früher aufgestellten Regel für die entsprechenden Verhältnisse beim Sieden der Substanzen das Gesetz angenommen,

dass beim Siedepunkt sowohl wie beim Schmelzpunkt alle Körper gleiche Cohäsion haben.

Annähernd wird das ja wohl auch der Fall sein.

Multiplicirt man ferner die Schmelztemperatur ϑ mit der specifischen Wärme, so giebt $c\vartheta$ den ganzen Wärmeinhalt der Substanz bei der Schmelztemperatur. Dieser Wärmeinhalt soll nach Wiebe[1]) für Elemente derselben Gruppe in den meisten Fällen in nahezu einfachen Zahlenverhältnissen stehen. So ist

in der Gruppe:	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
$c\vartheta$: . . .	8 × 54	2 × 55	1 ×56	9 × 14	5 × 14	3 × 14.

In den ersten drei Elementen stehen die Zahlen für $c\vartheta$ im Verhältniss von 8 : 2 : 1, in den letzten drei in dem 9 : 5 : 3. Da übrigens $14 = \frac{56}{4}$ ist, so stehen alle Zahlen zu einander in dem Verhältniss 32 : 8 : 4 : 9 : 5 : 3. Hier herrscht also in der That grosse Regelmässigkeit. Bei den anderen Gruppen tritt die Regelmässigkeit nicht so hervor. So ist:

in der Gruppe:	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
$c\vartheta$: . . .	5×43	3×42	2×43	5×38	3×44	2×36	5×37	3×35	2×33.

Der zweite Factor ist durchschnittlich 43 oder 36.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1258.

Endlich soll nach Wiebe die Gesammtwärme der festen Elemente bei der Schmelztemperatur im umgekehrten Verhältniss zu der wahren Atomausdehnung stehen. Die folgende Tabelle enthält die betreffenden Angaben.

Element	$c\,\vartheta$	$\frac{1}{v_1}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\frac{\mathfrak{v}_0}{\frac{\partial \mathfrak{v}_0}{\partial \vartheta}}$	$\frac{\frac{\mathfrak{v}_0}{\frac{\partial \mathfrak{v}_0}{\partial \vartheta}}}{c\,\vartheta}$
Cu	126	0,000 050 94	310	2,5
Ag	70	58 05	160	2,3
Au	43	43 53	117	2,7
Mg	256	82 86	503	2,0
Zn	66	87 15	177	2,7
Cd	33	93 06	96	2,9
Al	241	70 08	525	2,2
In	26	137 82	64	2,5
Tl	19	94 05	52	2,8
Sn	29	68 07	124	(4,3)
Pb	19	88 44	55	2,9
As	63	18 06	739	(11,7)
Sb	36	34 74	236	(6,6)
Bi	17	41 22	115	(6,8)
S	69	202 44	154	2,3
Se	37,5	113 76	113	3,0
Pe	36	51 96	150	(4,2)
J	21	235 00	34	(1,6)
Fe	214	36 24	494	2,3
Co	190	37 32	457	2,4
Ni	186	38 58	442	2,4
Ru	127	29 73	324	2,6
Rh	132	25 74	373	2,8
Pd	105	35 67	263	2,5
Os	86	20 37	247	2,9
Ir	72,5	21 24	239	(3,3)
Pt	66,5	27 21	186	2,8
C	1494	23 88	3490	2,3
Si	450	23 40	1526	2,8

Abgesehen von den eingeklammerten Zahlen liegen alle anderen Zahlen innerhalb des Intervalls 2,0 und 3,0 und geben im Durchschnitt 2,6, und es kommen vor

Abweichungen von	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
	1	0	2	6	6	5	1 Mal.

Die Abweichungen vom Mittelwerthe betragen also wesentlich nur 0,0 bis 0,3.

Dass es sich nur um Annäherungsgesetze handeln kann, folgt schon daraus, dass sowohl für die specifische Wärme, wie für die Ausdehnung Zahlen angenommen sind, welche nur Mittelwerthe innerhalb gewisser vom absoluten Nullpunkt und oft auch von der Schmelztemperatur weit entfernten Temperaturintervallen gelten, und dass ja die Schmelztemperatur so stark variabel ist.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Schmelzwärme l über. Sie ist, wie bemerkt, unter allen Umständen positiv, kann jedoch mit Temperatur und Druck variiren. Für die Abhängigkeit von der Temperatur hat Pettersson eine wichtige Beziehung abgeleitet[1]). Eine Flüssigkeit erstarre bei der Temperatur ϑ, so wird die Schmelzwärme l gewonnen. Der feste Körper werde dann bis zur Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ abgekühlt, die weiter entstehende Wärme ist alsdann $c_3 d\vartheta$, falls c_3 die specifische Wärme des festen Körpers bedeutet. Die gleiche Substanz werde als Flüssigkeit von der Temperatur ϑ zur Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ unterkühlt und bleibe Flüssigkeit, alsdann wird die Wärme $c_2 d\vartheta$ frei, woselbst c_2 die specifische Wärme im flüssigen Zustande der Substanz bedeutet. Nun gehe die Flüssigkeit bei der Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ in den festen Körper über, ohne dass dabei Erwärmung bis zur Temperatur ϑ stattfindet. Dann wird die Schmelzwärme l' frei, da wir aber in beiden Fällen zuletzt feste Substanz von der Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ haben, so muss sein

$$l + c_3 d\vartheta = l' + c_2 d\vartheta,$$

also

8) $$\frac{\partial l}{\partial \vartheta} = c_2 - c_3.$$

Das ist die Pettersson'sche Beziehung. Erfahrungsgemäss ist stets $c_2 > c_3$, somit wächst die Schmelzwärme mit wachsender Temperatur und fällt mit fallender. Pettersson giebt folgende von ihm ermittelte Zahlen für die Schmelzwärme von Wasser und Phosphor:

Wasser		Phosphor	
t	l	t	l
— 2,8	77,85	+ 27,8	4,74
— 4,995	76,75	+ 28,3	4,69
— 6,5	76,00	+ 30,1	4,74
		+ 35,4	4,97
		+ 35,9	4,86
		+ 38,0	5,08
		+ 40,5	4,97

[1]) Journ. f. p. Chem. (2), Bd. 24, S. 151.

Für Phosphor kann l auch aus den Daten Tammann's für die Schmelzdruckcurve und die Volumenänderung auf dieser Curve berechnet werden (S. 252). Demnach erhält Tammann:

t °C.	l
50	4,94
70	5,28
90	5,26
100	5,19

Die Zahlen schliessen sich an die obigen recht gut an.

Da nach Regnault die Schmelzwärme des Wassers bei der Temperatur 0° gleich 79,01 beträgt, so nimmt sie von — 6,5° C. bis 0° um drei Calorien zu und es ist annähernd $\frac{\partial l}{\partial \vartheta} = 0{,}50$, was übrigens dem erfahrungsmässigen Werthe von $c_2 - c_3$ entspricht, da die specifische Wärme des Eises bei 0° etwa 0,5 beträgt und die des Wassers 1,0 ist. Bei Phosphor ist die Zunahme von l mit wachsender Temperatur nicht so ausgesprochen, immerhin aber mindestens angedeutet.

So lange $c_2 - c_3$ positiv ist, nimmt l mit abnehmender Temperatur stetig ab. Bleibt dieses Verhältniss ständig erhalten, so würde hiernach l auch gleich Null werden können. Das würde dem Obigen zufolge für Wasser, wenn wir von den Verhältnissen bei 0° extrapolirend auf die bei tieferen Temperaturen schliessen dürfen, bei — 160° etwa eintreten. Damit stimmen freilich Tammann's Beobachtungen nicht überein, ohne dass gegenwärtig Entscheidung getroffen werden kann.

Sieht man $c_2 - c_3$ als von der Temperatur unabhängig an, so giebt die Integration der Formel 8)

$$9_1) \qquad l = (c_2 - c_3)\,\vartheta + l_0$$

und für Wasser dem Obigen zufolge

$$9_2) \qquad l = (160 + t)\,(c_2 - c_3).$$

Diese Formel hat Person geglaubt für alle festen Substanzen annehmen zu dürfen, wonach also alle festen Substanzen bei einer und derselben Temperatur, — 160° etwa, ohne Wärmegewinn oder Wärmeverlust, schmelzen würden. Sie stimmt ganz gut für Wasser, Phosphor, Schwefel, Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Eine grössere Bedeutung kann ihr nicht wohl zukommen, weil $c_2 - c_3$ nicht von der Temperatur unabhängig ist.

Für den Uebergang aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen war die durch die Gleichung $r = 0$ bestimmte Temperatur die Grenztemperatur, bei welcher ein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas nicht bestand, es war die kritische Temperatur für diese beiden Zu-

stände. Kann für feste Substanzen in der That $l = 0$ werden, so giebt es auch für den festen und flüssigen Zustand in diesem Sinne eine kritische Temperatur, bei der Flüssigkeiten und feste Körper gleich sein könnten. Da bei Wasser einer Erniedrigung der Schmelztemperatur um $0{,}0076^0$ eine Druckerhöhung von einer Atmosphäre entspricht, so müsste der Druck für eine Schmelztemperatur von -160^0 sein gleich etwa 20000 Atmosphären. Bei solchem Druck und der Temperatur -160^0 wären flüssiges Wasser und Eis nicht mehr von einander verschieden. Ob aber bei dieser Temperatur Flüssigkeit und fester Körper wirklich gleich sind, steht noch dahin, da die Gleichung 6) auch dadurch erfüllt sein kann, dass $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$ ist, für $l = 0$. Darauf komme ich bald zurück.

Formel 8) ist nicht vollständig, wie auch ihre Ableitung erkennen lässt, da von den äusseren Arbeiten abgesehen ist. Eine strenge Formel erhält man nach Planck in folgender Weise [1]).

Man differenzirt die Gleichung 3) nach ϑ, indem man auch v als mit ϑ variabel ansieht. Alsdann ist

$$10_1)\quad \frac{1}{\vartheta}\frac{dl}{d\vartheta} - \frac{l}{\vartheta^2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta}\right)_{v_2} - \left(\frac{\partial S_3}{\partial \vartheta}\right)_{v_3} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial v_2}\right)_\vartheta \frac{dv_2}{d\vartheta} - \left(\frac{\partial S_3}{\partial v_3}\right)_\vartheta \frac{dv_3}{d\vartheta},$$

also nach den Gleichungen unter E) auf Seite 77 des ersten Bandes, indem alle Grössen für die Flüssigkeit mit dem Index 2, alle für den festen Körper mit dem 3 bezeichnet werden,

$$\frac{dl}{d\vartheta} - \frac{l}{\vartheta} = (c_v)_2 - (c_v)_3 + (c_\vartheta)_2 \frac{dv_2}{\partial \vartheta} - (c_\vartheta)_3 \frac{dv_3}{\partial \vartheta}.$$

Hierin ist noch zu setzen

$$\frac{dv_2}{\partial \vartheta} = \left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p + \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)\frac{dp}{d\vartheta}, \qquad \frac{dv_3}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial v_3}{\partial \vartheta}\right)_p + \left(\frac{\partial v_3}{\partial p}\right)\frac{dp}{d\vartheta},$$

also wird unter Benutzung der Gleichung 32) auf Seite 82 des ersten Bandes

$$\frac{dl}{d\vartheta} - \frac{l}{\vartheta} = (c_p)_2 - (c_p)_3 + \left[(c_\vartheta)_2 \frac{\partial v_2}{\partial p} - (c_\vartheta)_3 \frac{\partial v_3}{\partial p}\right]\frac{dp}{d\vartheta}$$

und wegen der Gleichung 6) für l selbst

$$10_2)\quad \frac{dl}{d\vartheta} = \frac{l}{\vartheta} + (c_p)_2 - (c_p)_3 + \frac{Jl}{(v_2 - v_3)\vartheta}\left[(c_\vartheta)_2 \frac{\partial v_2}{\partial p} - (c_\vartheta)_3 \frac{\partial v_3}{\partial p}\right],$$

endlich wegen Gleichung 58) auf Seite 86 und Gleichung 27) auf Seite 80 des ersten Bandes

$$10_3)\quad \frac{dl}{d\vartheta} = \frac{l}{\vartheta} + (c_p)_2 - (c_p)_3 - \frac{l}{(v_2 - v_3)}\left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p - \left(\frac{\partial v_3}{\partial \vartheta}\right)_p\right].$$

[1]) Thermodynamik, S. 180.

Diese vollständige Gleichung ist nicht unwesentlich von der Pettersson'schen verschieden. Setzt man $(c_p)_2 = 1$, $(c_p)_3 = 0{,}505$, $l = 80$. $\vartheta = 273$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1{,}09$, $\left(\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right)_p = -0{,}00006$, $\left(\frac{\partial v_3}{\partial \vartheta}\right)_p = +0{,}00011$, so berechnet Planck für Wasser

$$\frac{dl}{d\vartheta} = 0{,}64.$$

Demnach wäre die kritische Temperatur zwischen Eis und Wasser — 125° C., wiederum, falls Eis und Wasser unterhalb 0° C. sich ebenso verhalten wie bei 0°, und es betrüge der kritische Druck gegen 17000 Atmosphären. Bei dieser kritischen Temperatur wäre $v_2 = v_3$, $S_2 = S_3$ u. s. f., wie bei der zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Indessen ist wegen der noch erforderlichen Extrapolationen viel Werth auf diese Ermittelung einer weiteren kritischen Temperatur nicht zu legen.

Aus der Gleichung 8), die nun genauer geschrieben werden muss

$$10)\qquad \left(\frac{\partial l}{\partial \vartheta}\right)_p = (c_p)_2 - (c_p)_3,$$

folgte, dass bei constantem Druck die Schmelzwärme mit steigender Temperatur wachsen muss. Die entsprechende Gleichung

$$11)\qquad \frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\vartheta - \left(\frac{\partial v_3}{\partial p}\right)_\vartheta$$

lehrt, weil stets

$$12)\qquad \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_\vartheta > \left(\frac{\partial v_3}{\partial p}\right)_\vartheta$$

ist, dass für constante Temperatur die Schmelzwärme auch mit steigendem Druck wachsen muss.

So lange also die Schmelztemperatur mit steigendem Druck anwächst, muss überhaupt die Schmelzwärme gleichfalls steigen.

In Betracht kommende Regelmässigkeiten für die Schmelzwärme scheinen nicht ermittelt; nicht einmal für die molekulare Schmelzwärme sind solche festgestellt.

Wir kehren nun wieder zurück zu den Schmelzdruckcurven und den sehr interessanten Untersuchungen des Herrn G. Tammann über den uns beschäftigenden Gegenstand [1]).

Wir sahen vorhin, dass auch bei solchen Stoffen, für welche unter normalen Verhältnissen steigender Druck zunächst eine Schmelzpunkterhöhung bewirkt, diese Erhöhung doch mehr und mehr abnimmt,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 21, S. 17; Wiedem. Ann., dritte Folge, Bd. 62, S. 280; Bd. 66, S. 473; vierte Folge, Bd. 2, S. 1 u. 424; Bd. 3, S. 161.

dann, wenn der Druck eine gewisse Stärke erreicht hat, auf Null sinkt und bei noch weiterer Druckzunahme in eine Erniedrigung übergeht. Daraus schlossen wir, dass $v_2 - v_3$ erst positiv und hinter einem gewissen Grenzdruck negativ sein wird. Im Grenzdruck ist $v_2 = v_3$, da jedoch gleichwohl dabei l nicht gleich Null zu sein braucht und thatsächlich auch nicht ist — vergl. das Beispiel des Naphtylamins auf S. 236 —, so muss an dieser Stelle $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \infty$ sein. Aus alledem ergiebt sich: die Schmelzdruckcurve $l = (v_2 - v_3) \frac{\vartheta}{J} \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ dargestellt in einem Coordinatensystem mit Temperatur und Druck als Variabeln muss zunächst für wachsende Drucke von der Druckaxe in die Höhe steigen; bei einem gewissen Druck, dem oben bezeichneten Grenzdruck, hat sie ihre grösste Höhe erreicht und ist dort parallel der Druckaxe, von da ab muss sie zur Druckaxe herabgehen. Bei einer bestimmten Temperatur, der kritischen für den Zustand fest-flüssig, wird die Curve aufhören, der ihr entsprechende Druck ist der zugehörige kritische Druck und die Curve steigt, falls $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$ angesetzt wird, in gerader Linie senkrecht zur Druckaxe herab.

Das ergiebt sich alles aus dem früher schon Vorgetragenen und „soweit war früher die Schmelzdruckcurve verfolgt worden". Herr Tammann denkt sich nun die Curve über den kritischen Punkt hinaus fortgesetzt. $v_2 - v_3$ ist immer noch negativ, l geht durch Null in einen negativen Werth über, also wird $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ positiv. Gehen wir nun zu noch tieferen Temperaturen als die kritische Temperatur, so muss p abnehmen, die Curve wendet sich also jetzt wieder zur Temperaturaxe. Indem aber der Druck abnimmt, kann er wieder einen Werth erreichen, unter dem abermals $v_2 - v_3$ einen Zeichenwechsel erfährt, also positiv wird, da aber l noch negative Werthe hat, wird $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ negativ und die Schmelztemperaturen müssen ansteigen mit weiter fallendem Druck, bis die Curve bei $p = 0$ die Temperaturaxe erreicht, von der sie früher bei höheren Temperaturen ausgegangen ist. Die Curve könnte nun noch für negative Drucke hinter der Temperaturaxe fortgesetzt werden, sie bildet dann ein einfaches Oval, sonst würde das von der Temperaturaxe abgeschnittene Stück fehlen. Die vollständige Curve hat also mindestens zwei Punkte, in welchen $v_2 - v_3 = 0$, ferner zwei kritische Punkte, in denen $l = 0$ ist und zwei Punkte, wofür $\frac{\partial \vartheta}{\partial p} = 0$ ist. Die beiden letztgenannten Punkte fallen mit den beiden erstgenannten zusammen.

Hieraus ergiebt sich, dass im Allgemeinen zu jedem

Druck zwei Schmelztemperaturen gehören, ebenso wie zu jeder Schmelztemperatur im Allgemeinen zwei Drucke.

Ferner ergiebt sich:

Flüssigkeiten, welche oberhalb der kritischen Temperatur unterkühlt sind, erwärmen sich beim Erstarren; sind sie unterhalb der kritischen Temperatur unterkühlt, so kühlen sie sich ab beim Erstarren.

Ist ein Stoff in mehreren Modificationen bekannt, so werden auch die Schmelzdruckcurven verschieden sein. Schneiden sich diese Schmelzdruckcurven, so besteht bei den Temperaturen und Drucken der Durchschnittspunkte Gleichgewicht zwischen den Modificationen und Flüssigkeiten.

Der beispielsweise dem normalen Schmelzpunkte entsprechende zweite Schmelzpunkt wird nach Herrn G. Tammann 200 bis 400° unterhalb dieses normalen Schmelzpunktes liegen. Bei amorphem rothem Selen soll ein zweiter Schmelzpunkt in der That von O. Lehmann festgestellt sein. Diese Substanz wird bei 50° weich, bei 90° beginnen in der rothen Flüssigkeit sich die Krystalle der grauen Modification zu zeigen, diese vermehren sich mehr und mehr mit wachsender Temperatur, schliesslich, bei 217°, schmilzt die ganze Masse zu einer dunkeln Flüssigkeit. Kühlt man ab, so geht die ganze Erscheinung rückwärts vor sich, es erscheinen die grauen Krystalle, sie vermehren sich, sie schwinden, indem zugleich die rothe Flüssigkeit mehr und mehr zunimmt, dann erstarrt diese und zuletzt hat man wieder das rothe Selen. Hier sind also wirklich zwei Schmelzpunkte vorhanden, indem zwei Mal Verflüssigung eintritt, ein Mal zur Verflüssigung der rothen, dann zu der der grauen Modification und beide sind durch den krystallinischen Zwischenzustand der grauen Modification bei Erhaltung eines Theils der flüssigen rothen Modification verbunden. Eine zweite Beobachtung rührt von R. Pictet her, an Chloroform, diese Substanz erstarrt erst bei — 68,5° und schmilzt wieder bei — 81°.

Ob diese Thatsache beweiskräftig für die Existenz eines zweiten Schmelzpunktes ist, bezweifelt Tammann selbst. Der erste Fall betrifft sicher zwei Modificationen, im zweiten Falle nachzuweisen, dass es sich nicht auch um Modificationen handelt, ist nicht gelungen.

Wir sahen früher, dass nach den Versuchen von Barus und Tammann bei Naphtalin $v_2 - v_3$ auf isothermischem Wege mit steigendem Druck abnimmt. Das gilt nach den weiteren Versuchen Tammann's (S. 248) allgemein, bis diese Grösse durch Null geht und negativ wird. Also ist

$$\left(\frac{\partial (v_2 - v_3)}{\partial p}\right)_\vartheta < 0.$$

Allgemein haben wir jedoch

$$d(v_2 - v_3) = \left(\frac{\partial(v_2 - v_3)}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial(v_2 - v_3)}{\partial p}\right)_\vartheta dp.$$

Diese Gröse ist ebenfalls negativ, wenn

13) $$\frac{d\vartheta}{dp} < -\frac{\left(\frac{\partial(v_2 - v_3)}{\partial p}\right)_\vartheta}{\left(\frac{\partial(v_2 - v_3)}{\partial \vartheta}\right)_p}$$

ist. Absolut genommen ist nun erfahrungsmässig $\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}$ etwa gleich $10 \frac{\partial v_2}{\partial p}$ und entsprechend verhält es sich mit $\frac{\partial v_3}{\partial \vartheta}$, also sollte $\frac{d\vartheta}{dp} < \frac{1}{10}$ sein, und das trifft zu, da meist $\frac{\partial \vartheta}{\partial p}$ nicht viel mehr als 0,03 Procent ist. Längs der Schmelzdruckcurve, so schliesst hiernach Tammann, nimmt $v_2 - v_3$ ebenfalls mit steigendem Druck und wachsender Temperatur ab. Dagegen nimmt die Schmelzwärme, wie wir gesehen haben, gleichzeitig zu. Ist nun beim Grenzdruck $v_2 - v_3$ durch Null gegangen, so hat die Schmelztemperatur den Maximalwerth erreicht, die Schmelzwärme nimmt ab. Mit $l = 0$ ist die kritische Temperatur erreicht, die Gleichung 6) ist erfüllt, wenn entweder wieder $v_2 - v_3 = 0$ ist, oder wenn $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$ ist. Das erstere würde bedingen, dass diese Temperatur eine wirkliche kritische Temperatur wäre. Das sieht Tammann nach dem Obigen jedoch als ausgeschlossen an. Demnach soll es also, wenigstens für krystallinische Substanzen, eine kritische Temperatur, der kritischen für den Zustand flüssig-gasförmig entsprechend, nicht geben, wiewohl eine Temperatur, für welche die Schmelzwärme verschwindet, vorhanden sein mag. An sich wird man diese Behauptung gern anerkennen, da bei krystallinischen Stoffen es nicht recht klar und vorstellbar ist, wie die Eigenschaften des flüssigen Zustandes mit denen des festen gleich werden sollen, trotz der Angaben von O. Lehmann, wonach „flüssige Krystalle“ thatsächlich vorhanden sein sollen. Aber für bewiesen kann man die obige Behauptung nicht ansehen. Meines Dafürhaltens lässt sich eine solche Behauptung gar nicht beweisen, ohne Zuhülfenahme von Hypothesen über die krystallinische Structur überhaupt. Auch scheinen Beobachtungen von Heydweiller an Menthol, die Tammann freilich anders deutet [1]), jener Behauptung zu widersprechen. Menthol auf 10⁰ unterkühlt, krystallisirt von selbst. „Geht die Krystallisation in einem Rohre vor sich, so krystallisirt

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 66, S. 496.

nicht der ganze Inhalt des Rohres, sondern ein Theil der Flüssigkeit in dem Theile des Rohres, nach dem sich die Krystallisation hin bewegt, bleibt flüssig tief unter dem Schmelzpunkt der Krystalle." Tammann hat dieses bei „wahrscheinlich reineren Mentholpräparaten" nicht beobachten können. Er schliesst deshalb, dass der unkrystallisirt gebliebene Rest in Heydweiller's Versuch aus verschiedenen Beimengungen im geschmolzenen Menthol, also nicht eigentlich aus flüssigem Menthol (sondern aus dessen Mutterlauge) bestanden habe. Auch abgesehen hiervon beweist der Versuch eigentlich nur, dass flüssiges Menthol neben krystallinischem bestehen kann, was freilich sehr auffällig ist, da die Gegenwart von krystallisirter Substanz im Allgemeinen unterkühlte Flüssigkeiten gleicher Art erstarren macht (S. 229), dessen Möglichkeit, angesichts der capriciösen Verhältnisse beim Erstarren überhaupt, doch nicht von vornherein bestritten werden kann. Und so mag Herrn Tammann's ganz plausible Behauptung wohl zu Recht bestehen.

In seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand nimmt der genannte Forscher[1]), ausgehend von seinen Untersuchungen über Benzol, Naphtalin, Phosphor, Dimethyläthylcarbinol, welche auf der Schmelzdruckcurve, die Schmelzwärme als sich fast gleichbleibend ergeben hatten, an, dass l überhaupt von ϑ und p unabhängig ist. Dadurch würden sich freilich die obigen Betrachtungen sehr erheblich modificiren. Indessen lässt sich gegenwärtig leider nichts darüber entscheiden.

Wir gehen zu der Erscheinung der Verflüchtigung fester Substanzen über.

Hierüber ist nicht viel bekannt. Man nimmt an, dass die Verflüchtigung fester Substanzen und ihr Gegentheil, die Verdichtung von Dämpfen zu festen Substanzen (die Sublimation), unter den gleichen Bedingungen geschieht, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten und das Schmelzen der festen Substanzen. Ist also p der Verflüchtigungsdruck, Sublimationsdruck, s die Sublimationswärme, so gilt die der Gleichung 6) entsprechende Beziehung

$$14_1) \qquad s = \frac{\vartheta}{J}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}(v_1 - v_3)$$

und überhaupt bestehen alle Gleichungen unter 1) bis 10) mit entsprechender Umdeutung der Grössen. Da bei gleichem Druck und gleicher Temperatur der Uebergang vom festen zum dampfförmigen Zustand auch über den flüssigen Zustand geschehen kann, so muss

$$15) \qquad s = l + r$$

[1]) Ann. d. Phys., Bd. 3, S. 185.

sein und wir erhalten für die Verflüchtigungsdruckcurve, für welche wir das $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ mit dem Index 31 versehen,

16) $$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} = \frac{J(l + r)}{\vartheta} \frac{1}{v_1 - v_3}.$$

Für die Verdampfungscurven ist unter gleichen Verhältnissen, wenn $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ durch den Index 21 hervorgehoben wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = \frac{J r}{\vartheta} \frac{1}{v_1 - v_2}.$$

Da v_1 ausserordentlich viel grösser ist als v_2 und v_3, so folgt jedenfalls

17) $$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} > \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21}.$$

Diese Ungleichung rührt von G. Kirchhoff her[1]) und besagt, dass, wenn eine Flüssigkeit erstarrt, ihre Dampfspannungscurve plötzlich einen Knick erhält. Die Verflüchtigungsdruckcurve ist also nicht die stetige Fortsetzung der Dampfspannungscurve, sondern sie setzt sich dieser mit einem Knick an. Ist die Temperaturaxe horizontal, die Druckaxe vertical, so verläuft jene steiler als diese. So haben wir für Wasser bei 0° (wie diese Zahl noch zu corrigiren ist, wird Seite 264 erhellen)

$$r = 604, \quad l = 80, \quad v_1 = 20500, \quad v_2 = 1, \quad v_3 = 1{,}09,$$

somit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} = 2{,}505 \frac{J}{v_1}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = 2{,}212 \frac{J}{v_1}.$$

Für gleiche Temperatur oberhalb 0° ist der Verflüchtigungsdruck grösser als der Verdampfungsdruck, für gleiche Temperatur unterhalb 0° tritt das Umgekehrte ein.

Regnault[2]) hat aus seinen Untersuchungen an Wasser, Benzol und Bromäthyl entnehmen zu sollen geglaubt, dass die oben bezeichneten Curven stetig in einander übergehen. Kirchhoff hat jedoch nachgewiesen, dass die von ihm gezeichneten Curven, der Theorie entsprechend, in der That eine solche Knickung besitzen. Später haben Ramsay und Young, sowie Fischer unmittelbar die Richtigkeit der Kirchhoff'schen Theorie an Wasser dargethan. Die ersteren finden für die Dampfspannung über Eis im Vergleich mit den Angaben von Regnault für die Dampfspannung über flüssiges Wasser:

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 103 (1858), S. 400.
[2]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 720.

Temperatur °C.	Dampfspannung in Millimeter	
	über Eis	über Wasser
— 16	0,966	1,325
15	1,093	1,439
10	1,886	2,151
9	2,082	2,327
8	2,292	2,514
7	2,516	2,715
6	2,757	2,930
5	3,016	3,160
4	3,292	3,406
3	3,587	3,669
2	3,903	3,950
— 1	4,239	4,249
0	4,600	4,569

Man sieht schon, dass die Spannungscurve über Eis anders verläuft wie die über Wasser, die Drucke nehmen rascher ab als über Wasser. Stellten sie die beiden Zahlenreihen durch Formeln $p = a + b\,t$ dar, so waren a und b für die beiden Reihen selbstverständlich verschieden von einander. Indem sie dann für beide das $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ aus den Formeln berechneten, fanden sie die Zahlen, der Theorie entsprechend, bis auf den Factor $\frac{J}{v_1}$ der Verflüchtigungswärme bezw. der Schmelzwärme gleich.

Die Zahlen von Fischer für Wasser sind folgende:

Temperatur °C.	Dampfspannung in Millimeter	
	über Eis	über Wasser
— 10	2,03	2,25
9	2,19	2,40
8	2,37	2,58
7	2,58	2,78
6	2,81	2,99
5	3,06	3,22
4	3,33	3,47
3	3,62	3,73
2	3,94	4,01
— 1	4,28	4,31
0	4,64	4,63

Der Gang der beiden Reihen entspricht dem oben angegebenen. Fischer berechnet aus seinen Versuchen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{31} - \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = 0{,}0465 \text{ mm},$$

während die obigen Zahlen in Verbindung mit dem bekannten Werthe von J und von v_1 bei dem Druck einer Atmosphäre etwa 0,045 mm ergeben. Gleich günstig der Theorie sind die Ergebnisse für Benzol.

Ritter[1]) berechnet, dass bei Wasser von 0° der Winkel der Verflüchtigungsdruckcurve mit der Temperaturaxe 78° 50′ beträgt, der der Dampfdruckcurve nur 77° 25′, jene Curve ist um 1° 25′ steiler geneigt als diese.

66. Coexistenz und Stabilität der Aggregatzustände.

Es ist nun noch die Bedeutung der vorstehenden Angaben schärfer zu präcisiren, da Zweifel darüber bestehen können, ob die Gleichung 6) des voraufgehenden Abschnittes für alle drei Aggregatzustände gleichzeitig angewendet werden darf, das heisst, ob Drucke und Temperaturen bestehen, in denen von einem Stoff alle drei Aggregatzustände gleichzeitig vorhanden sein können.

Die Untersuchung entspricht genau der in Bd. I, S. 433 dieses Werkes geführten. Sie ist durch die Hinzunahme der dritten Phase zu verallgemeinern.

Wir haben nun bei Benutzung von Indices 1, 2, 3 für die drei Aggregatzustände: dampfförmig, flüssig, fest und von unbezeichneten Buchstaben für die Gesammtheit aller drei Zustände (Bd. I, S. 115 ff.)

$$1)\quad \left\{\begin{aligned} M &= M_1 + M_2 + M_3,\\ Mv &= M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3,\\ MU &= M_1 U_1 + M_2 U_2 + M_3 U_3,\\ MS &= M_1 S_1 + M_2 S_2 + M_3 S_3;\end{aligned}\right.$$

somit

$$2)\quad \left\{\begin{aligned} \delta M &= \delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0,\\ M\delta v &= M_1\delta v_1 + M_2\delta v_2 + (M - M_1 - M_2)\delta v_3\\ &\qquad + (v_1 - v_3)\delta M_1 + (v_2 - v_3)\delta M_2,\\ M\delta U &= M_1\delta U_1 + M_2\delta U_2 + (M - M_1 - M_2)\delta U_3\\ &\qquad + (U_1 - U_3)\delta M_1 + (U_2 - U_3)\delta M_2,\\ M\delta S &= M_1\delta S_1 + M_2\delta S_2 + (M - M_1 - M_2)\delta S_3\\ &\qquad + (S_1 - S_3)\delta M_1 + (S_2 - S_3)\delta M_2.\end{aligned}\right.$$

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 2 (1877), S. 285 ff.

Andererseits ist jedoch zufolge C) auf Seite 118 des ersten Bandes

$$3)\quad \begin{cases} J M_1\, d S_1 = \dfrac{M_1\, d U_1 + M_1 p_1\, d v_1}{\vartheta_1}, \\ J M_2\, d S_2 = \dfrac{M_2\, d U_2 + M_2 p_2\, d v_2}{\vartheta_2}, \\ J M_3\, d S_3 = \dfrac{(M - M_1 - M_2)\, d U_3 + (M - M_1 - M_2)\, p_3\, d v_3}{\vartheta_3}, \end{cases}$$

somit

$$4)\quad \begin{aligned} J M\, d S = & \frac{M_1\, d U_1 + M_1 p_1\, d v_1}{\vartheta_1} + \frac{M_2\, d U_2 + M_2 p_2\, d v_2}{\vartheta_2} \\ & + \frac{(M - M_1 - M_2)\, d U_3 + (M - M_1 - M_2)\, p_3\, d v_3}{\vartheta_3} \\ & + J(S_1 - S_3)\, d M_1 + J(S_2 - S_3)\, d M_2. \end{aligned}$$

Das System sei ein in sich abgeschlossenes, Wärme entstehe in ihm nicht, und werde nicht zugeführt noch abgeleitet, seine gesammte innere Energie sei unveränderlich, ebenso sein Gesammtvolumen. Wir fragen, unter welchen Umständen Gleichgewicht bestehen kann. Es ist zunächst

$$5)\quad M \delta S = 0, \qquad M \delta U = 0, \qquad M \delta v = 0.$$

Die beiden letzten Beziehungen gestatten δU_3 und δv_3 durch δU_1, δU_2 bezw. δv_1, δv_2 auszudrücken und in die erste Beziehung einzuführen. Wir haben hiernach

$$6)\quad (M - M_1 - M_2)\, d U_3 = - M_1\, d U_1 - M_2\, d U_2 - (U_1 - U_3)\, d M_1 - (U_2 - U_3)\, d M_2.$$

$$7)\quad (M - M_1 - M_2)\, d v_3 = - M_1\, d v_1 - M_2\, d v_2 - (v_1 - v_3)\, d M_1 - (v_2 - v_3)\, d M_2,$$

somit

$$8)\quad \begin{aligned} 0 = & \left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_3}\right) M_1\, d U_1 + \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_3}\right) M_2\, d U_2 \\ & + \left(\frac{p_1}{\vartheta_1} - \frac{p_3}{\vartheta_3}\right) M_1\, d v_1 + \left(\frac{p_2}{\vartheta_2} - \frac{p_3}{\vartheta_3}\right) M_2\, d v_2 \\ & + \left[J(S_1 - S_3) - \frac{U_1 - U_3}{\vartheta_3} - \frac{p_3 (v_1 - v_3)}{\vartheta_3}\right] d M_1 \\ & + \left[J(S_2 - S_3) - \frac{U_2 - U_3}{\vartheta_3} - \frac{p_3 (v_2 - v_3)}{\vartheta_3}\right] d M_2. \end{aligned}$$

Da nunmehr alle Variationen von einander unabhängig sind, en wir

$$
9)\quad \left\{\begin{aligned}
\vartheta_1 &= \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta, \\
p_1 &= p_2 = p_3 = p, \\
J(S_1 - S_3) &= \frac{U_1 - U_3}{\vartheta} + \frac{p(v_1 - v_3)}{\vartheta} \\
J(S_2 - S_3) &= \frac{U_2 - U_3}{\vartheta} + \frac{p(v_2 - v_3)}{\vartheta}.
\end{aligned}\right.
$$

Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen geht dann der Werth von δS über in

$$
10)\qquad \delta S = \frac{\delta U + p\,\delta v}{\vartheta},
$$

wie für eine einheitliche Substanz.

Die Gleichungen in den beiden ersten Zeilen besagen, dass Gleichgewicht bestehen kann, wenn alle drei Phasen gleiche Temperatur haben und unter gleichem Druck stehen. Die folgenden beiden Gleichungen geben die Entropiedifferenzen zwischen je zwei der Phasen. Ausser den obigen sechs Gleichungen haben wir noch die drei Zustandsgleichungen, je eine für eine der Phasen. Da nun die S und die U Functionen der p, v, ϑ sind, so folgt, dass, wenn beispielsweise der Druck eliminirt wird, die obigen Gleichungen gerade hinreichen, die Temperatur ϑ und die Volumina v_1, v_2, v_3 zu ermitteln. Also ergiebt sich

> dass nur **eine** Temperatur und nur **eine** Dichtigkeit für jede Phase, also auch nur **ein** Druck existirt, bei dem alle drei Phasen neben einander, ohne sich zu stören, bestehen können.

Doch ist allerdings wohl zu beachten, dass die Zustandsgleichungen immer eindeutige Werthe ergeben.

Mehr als drei Phasen können von einer Substanz neben einander nicht bestehen, und alle drei Phasen auch nur in einem einzigen Zustande.

Anders verhält es sich, wenn nur zwei Phasen vorhanden sind, diese können z. B. unter allen möglichen Temperaturen neben einander bestehen, wenn nur der Druck entsprechend geregelt wird.

Haben wir übrigens erkannt, dass $p_1 = p_2 = p_3$ sein muss, so folgt aus der Bedingung der Abgeschlossenheit des Systems, vermöge dessen etwaige Arbeiten sich aufheben müssen, und aus der, dass Wärme nicht entstehen und nicht schwinden soll, die andere Bedingung $M\,dU = 0$.

Die Temperatur, für welche alle drei Aggregatzustände zugleich sollen bestehen können, nennt Planck[1]) die Fundamentaltem-

---

[1]) Thermodynamik, S. 144. Im Folgenden habe ich mich den klaren Auseinandersetzungen dieses Werkes angeschlossen.

peratur, den entsprechenden Druck können wir als Fundamentaldruck, die entsprechenden specifischen Volumina als Fundamentalvolumina bezeichnen. Bei einer anderen Temperatur als der Fundamentaltemperatur sind die Drucke verschieden von einander, besteht also kein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen, sondern Anwachsen einer oder zweier Phasen auf Kosten der zwei anderen Phasen bezw. der dritten Phase.

Die Fundamentaltemperatur muss so beschaffen sein, dass der entsprechende Druck, unter dem die feste Phase schmilzt, so gross ist, wie die Dampfspannung über der flüssigen Phase. Bei 0° C. ist die Dampfspannung über Wasser und über Eis 4,57 mm, Eis schmilzt aber gerade bei 0° nur unter Atmosphärendruck. Also besteht bei 0° kein Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser und Wasserdampf. „Nun nimmt aber der Schmelzdruck des Eises mit steigender Temperatur ab, während der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes wächst; folglich wird für eine etwas höhere Temperatur als 0° ein Zusammenfallen jener beiden Drucke eintreten.“ Nach den Angaben auf Seite 236 fällt der Schmelzdruck des Eises um eine ganze Atmosphäre, wenn die Temperatur um etwa 0,0076° C. ansteigt, also wird die Fundamentaltemperatur des Wassers fast genau bei 0,0076° C. liegen, während der Fundamentaldruck fast gar nicht von 4,57 mm abweicht. Dementsprechend ist das Seite 259 Gesagte zu verbessern. Die Rechnungen sind nicht für 0°, sondern für 0,0076° C. zu führen. Indessen ändert sich dadurch nichts weiter, als nur die bestimmte Angabe, an welcher Stelle die Dampfdruckcurve den Knick erfährt. Für andere Stoffe sind die Ermittelungen entsprechend zu führen.

Wir haben nun zu untersuchen, welche von allen Zuständen, die sich für drei Phasen herstellen oder combiniren lassen, stabil, bezw. die stabilsten sind. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen es diejenigen Zustände sein, für welche die Entropie bereits ein Maximum ist. Sei in einem Falle die Entropie $\overline{S}$, in einem zweiten S. Soll das erste Gleichgewicht stabiler sein als das zweite, so muss sein

$$11) \qquad \delta \overline{S} = 0, \qquad \delta^2 (\overline{S} - S) > 0.$$

Zu diesen Bedingungen kommt noch die hinzu, dass die Zustände physikalisch möglich sein müssen, und das bedeutet, dass alle Grössen sich positiv zu ergeben haben. Wir nehmen als variabele Grössen die specifische innere Energie und das specifische Volumen der beiden Phasen bezw. einer Phase. Temperatur und specifische Volumina der einzelnen Phasen denken wir uns aus den Gleichungen, zu welchen die erste Gleichgewichtsbedingung $\delta \overline{S} = 0$ führt, berechnet, ebenso die specifischen inneren Energieen. Es müssen sich dann die drei Grössen M_1, M_2, M_3, berechnet aus den drei ersten Gleichungen unter 1) als Functionen der v und U positiv ergeben. Nun sind diese Gleichungen Schwerpunktsgleichungen für drei Punkte

U_1, v_1; U_2, v_2, U_3, v_3. Wenn also alle drei Phasen zugleich sollen physikalisch bestehen können, müssen U und v so geartet sein, dass die zugehörigen Punkte innerhalb des Dreiecks durch U_1, v_1; U_2, v_2; U_3, v_3 liegen. Dieses Dreieck im U, v-Blatt schliesst also alle Werthe von U, v ein, für welche alle drei Phasen physikalisch zusammen möglich sind.

Sind nur zwei Phasen vorhanden, eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf, so liegt das Gebiet aller zulässigen U, v auf der Dreiecksseite durch U_1, v_1; U_2, v_2 und wird nach der anderen Seite begrenzt durch die Seite 436 des ersten Bandes dieses Werkes behandelte „Verdampfungsgrenzcurve“, welche, wie ebenda bewiesen, durch den kritischen Punkt flüssig-dampfförmig geht. Nur ist diese Curve auf das U, v-Blatt zu projiciren. Für einen festen Körper und seine Flüssigkeit ist offenbar die Dreiecksseite durch U_2, v_2; U_3, v_3 die eine, die Schmelzdrucktemperaturcurve die andere Begrenzung. Endlich für einen festen Körper und seinen Dampf haben wir als Begrenzung die Dreiecksseite U_3, v_3; U_1, v_1 und die Sublimationsdruckcurve.

Diese vier Gebiete: Dreieck und drei krummlinig begrenzte Flächen über den Dreiecksseiten gelten also für die Phasen fest-flüssig-dampfförmig; flüssig-dampfförmig; fest-flüssig; fest-dampfförmig. Das ganze übrige Gebiet positiver U und v steht einer der drei Phasen zur Verfügung, vertheilt sich aber unter die drei Phasen. Zwischen der Grenzcurve einerseits und der Sublimationsdruckcurve andererseits wird die dampfförmige, zwischen jener einerseits und der Schmelzdruckcurve andererseits die flüssige, zwischen letzterer einerseits und der Sublimationsdruckcurve andererseits die feste Phase wesentlich vorhanden sein. Weitere Stücke aus dem Zustande der Ueberhitzung, Ueberkaltung und Ueberschmelzung greifen in die Sondergebiete der zwei Phasen ein.

Das sind die Bedingungen für die physikalische Möglichkeit der Phasen einzeln oder in Combinationen überhaupt. Nun noch die Bedingung für die Stabilität. Die Substanz habe in einer Phase die Entropie S, den Druck p, die Temperatur ϑ, das specifische Volumen v und die specifische innere Energie U. In zwei Phasen der gleichen Menge seien das gesammte specifische Volumen und die gesammte specifische innere Energie ebenfalls v und U. Druck und Temperatur, p' und ϑ', ebenso wie die Entropie, die S' sein soll, für die beiden Phasen werden dann verschieden von p, ϑ, S der einen Phase sein. Nach 10), welche Gleichung selbstverständlich auch für zwei Phasen gilt, haben wir

$$J \delta S' = \frac{\delta U + p' \delta v}{\vartheta'},$$

also wegen

$$J \delta S = \frac{\delta U + p \delta v}{\vartheta}$$

auch

12) $$J\delta(S' - S) = \left(\frac{1}{\vartheta'} - \frac{1}{\vartheta}\right)\delta U + \left(\frac{p'}{\vartheta'} - \frac{p}{\vartheta}\right)\delta v.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass, wo die thermodynamische Fläche S, U, v der einen Phase die thermodynamische Fläche S', U, v der beiden anderen Phasen trifft, sie sie in einer Linie berühren muss. Dort ist in der That $\vartheta' = \vartheta$, $p' = p$, somit $\delta(S' - S) = 0$, was eben diese Behauptung rechtfertigt.

Bildet man ferner die zweite Variation nach 12), so wird

$$J\delta^2(S' - S) = -\left(\frac{\delta\vartheta'}{\vartheta'^2} - \frac{\delta\vartheta}{\vartheta^2}\right)\delta U + \left(\frac{1}{\vartheta'} - \frac{1}{\vartheta}\right)\delta^2 U$$

$$-\left(\frac{p'\delta\vartheta'}{\vartheta'^2} - \frac{p\delta\vartheta}{\vartheta^2}\right)\delta v + \left(\frac{\delta p'}{\vartheta'} - \frac{\delta p}{\vartheta}\right)\delta v + \left(\frac{p'}{\vartheta'} - \frac{p}{\vartheta}\right)\delta^2 v.$$

In der Berührungscurve, wo also eine Phase oder zwei Phasen sollen bestehen können, ist $p = p'$, $\vartheta = \vartheta'$, somit

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)\delta U - [p(\delta\vartheta' - \delta\vartheta) - \vartheta(\delta p' - \delta p)]\delta v$$

oder

13_1) $$J\vartheta\delta^2(S' - S) = -J(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)\delta S - \vartheta(\delta p - \delta p')\delta v$$

und wegen Gleichung 17) auf Seite 77 des ersten Bandes

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -J(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)(c_v\delta\vartheta + c_\vartheta\delta v) - \vartheta(\delta p - \delta p')\delta v.$$

p' ist nur Function von ϑ', p dagegen Function von ϑ und v, somit

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -J(\delta\vartheta' - \delta\vartheta)(c_v\delta\vartheta + c_\vartheta\delta v)$$
$$-\vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial p}{\partial v}\delta v - \frac{dp'}{d\vartheta'}\delta\vartheta'\right)\delta v$$

und nach Ausführung der Multiplicationen und wegen $Jc_\vartheta = \vartheta\dfrac{\partial p}{\partial\vartheta}$

$$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -Jc_v\delta\vartheta'\delta\vartheta - \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta} - \frac{dp'}{d\vartheta'}\right)\delta\vartheta'\delta v$$
$$+ Jc_v(\delta\vartheta)^2 - \vartheta\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2.$$

Hierin ist noch, weil $p = p'$, $\vartheta = \vartheta'$

14) $$\frac{dp'}{d\vartheta'} = \frac{\partial p'}{\partial\vartheta}\frac{d\vartheta}{d\vartheta'} + \frac{\partial p'}{\partial v}\frac{dv_1}{d\vartheta'} = \frac{\partial p}{\partial\vartheta} + \frac{\partial p}{\partial v}\frac{dv_1}{d\vartheta'},$$

also

13_2) $$J\vartheta^2\delta^2(S' - S) = -\left(Jc_v\delta\vartheta - \vartheta\frac{\partial p}{\partial v}\frac{dv_1}{d\vartheta'}\delta v\right)\delta\vartheta'$$
$$+ Jc_v(\delta\vartheta)^2 - \vartheta\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2.$$

Für stabile Zustände ist $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ, die beiden letzten Glieder mit ihren Zeichen sind also sicher positiv. Ist also $\delta \vartheta' = 0$, so haben wir schon $\delta^2 (S' - S) > 0$. In Bezug auf isothermische Variationen ist die Combination zweier Phasen jedenfalls stabiler als eine dieser Phasen. Allgemein erhält man eine Gleichung für $\delta \vartheta'$ als Function von $\delta \vartheta$ und δv in folgender Weise. Es ist

$$15) \quad \begin{cases} 0 = \delta M_1 + \delta M_2, \\ M \delta U = M_1 \delta U_1 + M_2 \delta U_2 + U_1 \delta M_1 + U_2 \delta M_2, \\ M \delta v = M_1 \delta v_1 + M_2 \delta v_2 + v_1 \delta M_1 + v_2 \delta M_2. \end{cases}$$

An der Berührungslinie der beiden thermodynamischen Flächen kann die thermodynamische Fläche der beiden Phasen auch den Zustand einer Phase darstellen und zwar derjenigen, für welche die erste thermodynamische Fläche gilt. Dort ist also eines der M Null. Wir setzen $M_2 = 0$, so bleibt

$$15_1) \quad \begin{cases} M \delta U = M \delta U_1 + (U_1 - U_2) \delta M_1, \\ M \delta v = M \delta v_1 + (v_1 - v_2) \delta M_1. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$16_1) \quad \frac{\delta U - \delta U_1}{\delta v - \delta v_1} = \frac{U_1 - U_2}{v_1 - v_2},$$

oder nach 24_2) auf Seite 429 des ersten Bandes

$$16_2) \quad \frac{\delta U - \delta U_1}{\delta v - \delta v_1} = \frac{Jr}{v_1 - v_2} - p'$$

und nach 28) an gleicher Stelle

$$16_3) \quad \frac{\delta U - \delta U_1}{\delta v - \delta v_1} = \vartheta' \frac{dp'}{d\vartheta'} - p' = \vartheta \frac{dp'}{d\vartheta'} - p.$$

U hängt ab von v und ϑ, U_1 nur von ϑ', also wird

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \delta \vartheta + \frac{\partial U}{\partial v} \delta v = J c_v \delta \vartheta + (J c_\vartheta - p) \delta v = J c_v \delta \vartheta$$
$$+ \left(\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p\right) \delta v, \quad \delta U_1 = \frac{d U_1}{d \vartheta'} \delta \vartheta',$$

und analog ist

$$\delta v_1 = \frac{d v_1}{d \vartheta'} \delta \vartheta',$$

also folgt aus 16_3)

$$J c_v \delta \vartheta + \left(\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p\right) \delta v - \frac{d U_1}{d \vartheta'} \delta \vartheta'$$
$$= \left(\vartheta \frac{dp'}{d\vartheta'} - p\right) \left(\delta v - \frac{d v_1}{d \vartheta'} \delta \vartheta'\right)$$

Hierin ist noch

$$17)\quad \begin{cases} \dfrac{d\,U_1}{d\,\vartheta'} = \left(\dfrac{\partial\,U}{\partial\,\vartheta}\right)_1 + \left(\dfrac{\partial\,U}{\partial\,v}\right)_1 \dfrac{d\,v_1}{d\,\vartheta'} = J\,c_v + \left(\vartheta\,\dfrac{\partial\,p}{\partial\,\vartheta} - p\right)\dfrac{d\,v_1}{d\,\vartheta'}, \\ \dfrac{d\,p'}{d\,\vartheta'} = \dfrac{\partial\,p}{\partial\,\vartheta} + \dfrac{\partial\,p}{\partial\,v}\,\dfrac{d\,v_1}{d\,\vartheta'}. \end{cases}$$

Wir erhalten also

$$18)\quad \delta\,\vartheta' = \frac{J\,c_v\,\delta\,\vartheta - \vartheta\,\dfrac{\partial\,p}{\partial\,v}\,\dfrac{d\,v_1}{d\,\vartheta'}\,\delta\,v}{J\,c_v - \vartheta\,\dfrac{\partial\,p}{\partial\,v}\left(\dfrac{d\,v_1}{d\,\vartheta'}\right)^2},$$

und es wird nach alle dem an der Berührungslinie der beiden thermodynamischen Flächen

$$19)\quad \delta^2\,(S' - S) = -\,\frac{\partial\,p}{\partial\,v}\,\frac{c_v}{\vartheta}\,\frac{\left(\dfrac{d\,v_1}{d\,\vartheta'}\,\delta\,\vartheta - \delta\,v\right)^2}{c_v - \vartheta\,\dfrac{\partial\,p}{\partial\,v}\left(\dfrac{\partial\,v_1}{\partial\,\vartheta'}\right)^2}.$$

Da $\dfrac{\partial\,p}{\partial\,v}$ negativ ist, alle übrigen Grössen aber positiv sind, so ergiebt sich hiernach allgemein, dass $\delta^2(S' - S) > 0$, und somit ist an der Berührungsstelle $S' > S$, das heisst der Zweiphasenzustand stabiler als der Einphasenzustand unter gleichen Verhältnissen. Das bedeutet:

Sind die Umstände so geartet, dass eine Substanz in zwei Aggregatzuständen und in einem Aggregatzustande in Gleichgewicht beharren kann, so ist das Gleichgewicht in zwei Aggregatzuständen stabiler als in einem Aggregatzustande.

In drei Phasen zugleich kann eine Substanz, wie wir wissen, nur in einem einzigen Falle im Gleichgewicht sein, und es sind die Werthe U_1, S_1, v_1; U_2, S_2, v_2; U_3, S_3, v_3 ganz bestimmte aus der Gleichung 9) zu berechnende. Hiernach ist, wenn wir S für diesen Fall mit S'' bezeichnen, die thermodynamische Fläche U, S'', v für diesen Fall das ebene Dreieck, dessen Ecken in den Punkten U_1, S_1, v_1; U_2, S_2, v_2; U_3, S_3, v_3 liegen. Da im Gleichgewichtszustand $\delta\,S''$, $\delta\,S'$, $\delta\,S$ alle gleiche Form haben, die allgemein durch Gleichung 10) gegeben ist und die Beziehungen für das Gleichgewicht zweier Phasen bezw. für das einer Phase, aus denen für das Gleichgewicht dreier Phasen einfach durch Ansetzen von $M_3 = 0$ bezw. $M_3 = 0$, $M_2 = 0$ hervorgehen, so folgt, dass die thermodynamische Fläche (S'', U'', v'') mit der (S', U', v'), die drei Dreiecksseiten gemeinsam hat, welche ihr Gebiet begrenzen. Wir haben nun analog wie früher

$$20_1)\quad J\,\delta\,(S'' - S')$$

woraus wieder folgt, dass die thermodynamischen Flächen S'' und S', wo sie sich treffen, einander berühren. Die Berührung findet statt in der betreffenden Dreiecksseite, z. B. in der (12) zwischen den Punkten U_1, S_1, v_1; U_2, S_2, v_2 gezogenen, wenn die beiden Phasen, mit denen die drei Phasen verglichen werden, Flüssigkeit (2) und Dampf (1) sind. Da ϑ'' und p'' überhaupt nur einen Werth haben, also nicht variiren können, wird ferner an der Berührungslinie, woselbst $\vartheta'' = \vartheta'$, $p'' = p'$ ist,

$$21_1)\qquad J\delta^2(S' - S') = \frac{\delta\vartheta'}{\vartheta'^2}\,\delta U' + \left(\frac{p'\,\delta\vartheta'}{\vartheta'^2} - \frac{\delta p'}{\vartheta^1}\right)\delta v'.$$

Hierin ist noch wie früher $\delta p' = \frac{dp'}{d\vartheta'}\,\delta\vartheta'$, somit

$$20_2)\qquad J\vartheta'^2\delta^2(S'' - S') = \left[\delta U' - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)\delta v'\right]\delta\vartheta'.$$

Indem nun (1), (2) als die zwei Vergleichsphasen benutzt werden, ist aber

$$M\delta U' = M_1\,\delta U_1 + M_2\,\delta U_2 + U_1\,\delta M_1 + U_2\,\delta M_2,$$
$$M\,\delta v' = M_1\,\delta v_1 + M_2\,\delta v_2 + v_1\,\delta M_1 + v_2\,\delta M_2,$$

und da

$$U_1\,\delta M_1 + U_2\,\delta M_2 - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)v_1\,\delta M_1 - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)v_2\,\delta M_2 = 0$$

ist, wegen 24_2) und 28) auf Seite 429 des ersten Bandes, und ferner

$$22)\quad \delta U_1 = \frac{dU_1}{d\vartheta'}\,\delta\vartheta',\,\delta U_2 = \frac{dU_2}{d\vartheta'}\,\delta\vartheta',\qquad \delta v_1 = \frac{dv_1}{d\vartheta'}\,\delta\vartheta',\,\delta v_2 = \frac{dv_2}{d\vartheta'}\,\delta\vartheta'$$

ist, bekommen wir

$$21_2)\quad JM\vartheta'^2\delta^2(S'' - S') = \left[M_1\,\frac{dU_1}{d\vartheta'} + M_2\,\frac{dU_2}{d\vartheta'} - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p\right)\right.$$
$$\left.\left(M_1\,\frac{dv_1}{d\vartheta'} + M_2\,\frac{dv_2}{d\vartheta'}\right)\right](\delta\vartheta')^2 = \left[M_1\left(\frac{dU_1}{d\vartheta'} - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)\frac{dv_1}{d\vartheta'}\right)\right.$$
$$\left. + M_2\left(\frac{dU_2}{d\vartheta'} - \left(\vartheta'\,\frac{dp'}{d\vartheta'} - p'\right)\frac{dv_2}{d\vartheta'}\right)\right](\delta\vartheta')^2.$$

Darin haben wir nach 17)



$$\left\{\begin{aligned} \frac{dU_1}{d\vartheta'} &= J(c_v)_1 - \left[\vartheta'\left(\frac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_1 - p'\right]\frac{dv_1}{d\vartheta'};\\ \frac{dp'}{d\vartheta'} &= \left(\frac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_1 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_1\frac{dv_1}{d\vartheta'};\\ \frac{dU_2}{d\vartheta'} &= J(c_v)_2 - \left[\vartheta'\left(\frac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_2 - p'\right]\frac{dv_2}{d\vartheta'};\\ \frac{dp'}{d\vartheta'} &= \left(\frac{\partial p'}{\partial\vartheta'}\right)_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2\frac{dv_2}{d\vartheta'}. \end{aligned}\right.$$

Setzen wir diese Werthe ein, so resultirt die Planck'sche Schlussgleichung

24)
$$J M \vartheta'^2 \delta^2 (S'' - S') = \left[M_1 \left(J(c_v)_1 - \vartheta' \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_1 \left(\frac{d v_1}{d \vartheta'}\right)^2 \right) + M_2 \left(J(c_v)_2 - \vartheta' \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 \left(\frac{d v_2}{d \vartheta'}\right)^2 \right) \right] (\delta \vartheta')^2$$

und da die $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ sein müssen und die M positiv, so folgt

25)
$$\delta^2 (S'' - S') > 0.$$

Also:

Sind die Umstände derartig, dass eine Substanz in zwei Phasen und zugleich in drei Phasen im Gleichgewicht bestehen kann, so ist das Gleichgewicht der drei Phasen stabiler, als das der zwei Phasen und a fortiori stabiler als das in einer Phase, falls auch letzteres möglich sein sollte.

Der stabile Zustand, in welchem alle drei Phasen vertreten sind, besteht nur in einem einzigen Falle, bei der Fundamentaltemperatur, also können mit ihm die beiden anderen Zustände zweier Phasen oder einer Phase auch nur in diesem einen Falle verglichen werden. Der nächst stabile besteht in einer einfach unendlichen Mannigfaltigkeit von Fällen. Der am wenigsten stabile findet sich in einer doppelt unendlichen Mannigfaltigkeit von Fällen, wovon eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit mit dem der zwei Phasen vergleichbar ist.

Uebrigens folgt der Satz, dass eine Substanz in drei Aggregatzuständen nur in einem einzigen Falle in Gleichgewicht sein kann, auch aus dem Satz 8_2) auf Seite 423 des ersten Bandes und dem entsprechenden auf Seite 228 dieses Bandes. Danach ist

26)
$$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3.$$

Das sind zwei Gleichungen, und da jede der Grösse Φ von p und ϑ Function ist, geben diese beiden Gleichungen bestimmte Werthe für Druck und Temperatur.

Diese bestimmten Werthe von p und ϑ legen in der p-, ϑ-Ebene einen Punkt fest, in welchem sich die drei Curven, Spannungscurve, Schmelzdruckcurve, Verflüchtigungsdruckcurve

27)
$$\Phi_1 = \Phi_2, \qquad \Phi_2 = \Phi_3, \qquad \Phi_3 = \Phi_1$$

schneiden. Der Punkt gehört allen drei Curven an und ist ein Dreifachpunkt und seine Coordinaten sind die Fundamentaltemperatur und der Fundamentaldruck (bei Wasser 0,0076° C. und 4,6 mm etwa, S. 264). Für diesen Punkt gilt auch der Kirchhoff'sche Satz (S. 259), der analytisch auch durch die Gleichungen ausgesprochen werden kann:

$$r_{32} + r_{21} + r_{13} = 0$$

oder

29) $(v_3 - v_2)\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{32} + (v_1 - v_3)\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{13} + (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{21} = 0,$

woselbst die betreffenden Indices 32, 21, 13 sich auf die Umwandlung der Phase 3 in Phase 2, der Phase 2 in Phase 1, der Phase 1 in Phase 3 beziehen.

Da im Dreifachpunkt die Φ vollkommen bestimmte Werthe haben, wird

30) $$M\delta\Phi = \Phi_1\delta M_1 + \Phi_2\delta M_2 + \Phi_3\delta M_3,$$

also wegen $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$ und $\delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0$

31_1) $$\delta\Phi = 0.$$

Diese Gleichung kann ebenfalls als Bedingungsgleichung für das Gleichgewicht der drei Phasen aufgefasst werden, wonach also das thermodynamische Potential Φ bei constantem Druck und constanter Temperatur einen Grenzwerth hätte und zwar ein Minimum, wenn das Gleichgewicht stabil sein soll (vergl. auch Bd. I, S. 226).

Nach Gleichung 2) auf S. 91 von Bd. I ist also

31_2) $$\delta(U - J\vartheta S + pv) = 0; \qquad \delta p = 0, \delta\vartheta = 0$$

diese Bedingungsgleichung, und sie führt zu der Gleichung 10) zurück, da sie ergiebt

31_3) $$\delta U - J\vartheta\delta S + p\delta v = 0,$$

was eben die Gleichung 10) ist. Durch Einsetzung der Werthe für δU δS und δv gemäss 2) und 1) bekommt man dann die Gleichungen 9).

Die freie Energie ist $F = U - J\vartheta S$, also bekommen wir als weitere Form der Gleichgewichtsbedingung auch

32) $$\delta F = -p\delta v, \qquad \delta\vartheta = 0.$$

Nach Gleichung 76) auf S. 91 von Bd. I., und übrigens auch nach der vorstehenden Gleichung ist

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

also

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta.$$

Wenn aber ein Zustand stabil sein soll, muss nothwendig $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ negativ sein (da sonst einer isothermischen Druckvermehrung eine Volumenvergrösserung entsprechen würde, was physikalisch absurd ist), also ist die fernere Bedingung für das stabile Gleichgewicht

33) $$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_\vartheta > 0.$$

Uebrigens gelten diese Bedingungen allgemein, nicht bloss für den uns hier interessirenden Fall.

67. Gleichgewicht und Deformation der festen Körper.

Wenn ein fester Körper irgend welchen Deformationen unterworfen ist und X, Y, Z die Componenten der seine Substanz, X_n', Y_n', Z_n' die der seine Oberfläche angreifenden Kräfte sind und X_x, Y_x, Z_x; X_y, Y_y, Z_y; X_z, Y_z, Z_z die der inneren Druckkräfte bedeuten, so ist die mechanische Arbeit

$$1)\quad -\delta W = \iiint (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)\mu\, d\tau + \iint (X_n'\delta x' + Y_n'\delta y' + Z_n'\delta z')dF + \iiint\Big(X_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial x} + Y_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial y} + Z_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial z} + X_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial x} + Y_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial y} + Z_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial z} + X_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial x} + Y_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial y} + Z_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial z}\Big)d\tau.$$

Darin bedeuten $\delta x, \delta y, \delta z$ virtuelle Verrückungen des Raumelements $d\tau$; $\delta x', \delta y', \delta z'$ solche des Flächenelements dF der Oberfläche des Körpers, ξ, η, ζ sind die elastischen Verschiebungen im Theilchen $d\tau$, μ giebt die Dichte an. Finden Wärmeänderungen statt, so ist

$$-\delta W + J\delta Q = \delta U.$$

In der Raumeinheit sei die Entropie S vorhanden, so ist

$$2)\quad \delta Q = \iiint \vartheta\mu\,\delta S\, d\tau.$$

Demnach haben wir

$$3_1)\quad \delta U = J\iiint \vartheta\mu\,\delta S\,d\tau + \iiint (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)\mu\,d\tau + \iint (X_n'\delta x' + Y_n'\delta y' + Z_n'\delta z')dF + \iiint\Big(X_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial x} + Y_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial y} + Z_x\delta\frac{\partial\xi}{\partial z} + X_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial x} + Y_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial y} + Z_y\delta\frac{\partial\eta}{\partial z} + X_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial x} + Y_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial y} + Z_z\delta\frac{\partial\zeta}{\partial z}\Big)d\tau.$$

Setzen wir darin

$$4)\quad \iint (X_n'\delta x' + Y_n'\delta y' + Z_n'\delta z')dF = \iint U_1'\delta n'\,dF = \delta(U)$$

und lassen $\delta n'$ die virtuelle Verrückung des Flächenelements in Richtung der Normale nach aussen bedeuten, so ist U_1' eine Energie an der Oberfläche bezogen auf Volumeneinheit, da $\delta n'dF$ ein Volumenelement bedeutet. Dieser besonderen Oberflächenenergie entspricht eine besondere Oberflächenentropie, die wir schreiben können

$$5)\quad \delta(S) = \iint S'\delta n'\,dF.$$

Die Variation der Gesammtentropie ist

6) $$\overline{S} = \iiint \mu \delta S d\tau + \iint S' \delta n' dF.$$

Die Energie der äusseren Kräfte nenne ich jetzt δW_1, die der inneren Druckkräfte δW_2, so ist

3_2) $$\delta U = J \iiint \mu \vartheta \delta S d\tau + \delta W_1 + \delta W_2 + \iint U_1' \delta n' dF.$$

Soll sich der Körper im Gleichgewicht befinden, so muss nach dem zweiten Ausdruck des Entropieprincips durch Gibbs (Bd. I, S. 22) die Variation der Energie U gleich Null oder positiv sein, während dabei die Gesammtentropie constant erhalten bleibt. Letzterer Bedingung kann in der Gleichung δU offenbar nicht genügt werden, wenn nicht ϑ für alle Raumelemente im ganzen Körper den nämlichen Werth hat, also muss jedenfalls sein

7) $$J \vartheta \iiint \mu \delta S d\tau + \delta W_1 + \delta W_2 + \iint U_1' \delta n' dF \geqq 0.$$

Die Constanz der gesammten Entropie ergiebt aber

8) $$0 = \iiint \mu \delta S d\tau + \iint S' d n' dF,$$

somit wird

9_1) $$\delta W_1 + \delta W_2 + \iint (U_1' - J \vartheta S') \delta n' dF \geqq 0.$$

Die Grösse U_1' kann aus einer inneren Energie und einer Druckenergie bestehen; sei erstere U', so ist letztere $p' v'$, woselbst p' den Druck auf eine Flächeneinheit, dividirt durch das specifische Volumen bedeutet. Alsdann wird

9_2) $$\delta W_1 + \delta W_2 + \iint (U' - J \vartheta S' + p' v') \delta n' dF \geqq 0.$$

Der Factor von $\delta n' dF$ ist das thermodynamische Potential Φ' an der Oberfläche bezogen auf Volumeneinheit, also

9_3) $$\delta W_1 + \delta W_2 + \iint \Phi' \delta n' dF \geqq 0.$$

Nun sind aber alle rein mechanischen Variationen ganz unabhängig von den thermischen. Demnach bekommen wir, da jene für sich verschwinden müssen,

10) $$\delta W_1 + \delta W_2 = 0,$$

11) $$\iint \Phi' \delta n' dF \geqq 0.$$

Die erste Gleichung giebt lediglich die bekannten Differentialgleichungen der Elasticitätslehre für den Gleichgewichtszustand. Die zweite entspricht der Oberflächenbedingung, welche das Gleichgewicht der inneren Druckkräfte gegen die äusseren an der Oberfläche feststellt. Sie ist nach den thermodynamischen Verhältnissen erweitert. Diese Erweiterung rührt von Gibbs[1]) her.

---

[1]) Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, S. 219 ff.

Sind die Verschiebungen $\delta n'$ an den einzelnen Theilen der Oberfläche des Körpers unabhängig von einander, so muss für umkehrbare Processe

$$\Phi' = 0$$

sein.

Ist $\delta n' = 0$, so ist die zweite Bedingungsgleichung identisch erfüllt.

Haben wir $\Phi' = \text{const.}$, so muss

$$\iint \delta n' \, dF = 0$$

sein, das heisst, der Körper darf sein Volumen nicht ändern.

Wenn endlich $\delta n'$ überall gleichen Werth besitzt (wie bei der gleichmässigen Compression oder Dilatation eines isotropen Körpers), so müsste sein

$$\iint \Phi' \, dF = 0,$$

was stattfinden kann, wenn Φ' längs der Oberfläche sein Zeichen wechselt. Letzteres würde erfordern, dass U' und S' längs der Oberfläche variiren. Da das gerade für diesen Fall nicht anzunehmen ist, bleibt nur

$$\Phi' = 0.$$

Auch entspricht dieser Fall offenbar dem zuerst berechneten der Unabhängigkeit der Variationen $\delta n'$ von einander.

Sonst haben wir bei umkehrbaren Veränderungen

$$11_1) \qquad \iint \Phi' \delta n' \, dF = 0.$$

Für ein einzelnes Element ist, wenn $\mu \, d\tau = dm$ gesetzt wird,

$$12) \qquad (\delta U) \, dm = J\vartheta (\delta S) \, dm + (\delta W_1) + (\delta W_2),$$

woselbst die in Klammern gesetzten Grössen sich auf ein einzelnes Element beziehen sollen. Bezeichnen wir die freie Energie in einem einzelnen Element von der Masse dm mit $(\delta F) \, dm$, so ist

$$(\delta U - J\vartheta \, \delta S) \, dm = (\delta F) \, dm + JS \, dm \, \delta \vartheta,$$

also auch

$$13) \qquad (\delta F) \, dm = - JS \, dm \, \delta \vartheta + (\delta W_1) + (\delta W_2).$$

Die Gleichgewichtsbedingung ergiebt sich, wenn, wie immer, die freie Energie unter Constanthaltung von ϑ variirt wird, so dass wir hätten

$$14) \qquad (\delta F) \, dm = (\delta W_1) + (\delta W_2).$$

Sehen wir von äusseren Kräften ab, und nehmen F als bekannte Function der Grössen $\vartheta, \frac{\partial \xi}{\partial x}, \frac{\partial \xi}{\partial y}, \frac{\partial \xi}{\partial z}, \frac{\partial \eta}{\partial x}, \frac{\partial \eta}{\partial y}, \frac{\partial \eta}{\partial z}, \frac{\partial \zeta}{\partial x}, \frac{\partial \zeta}{\partial y}, \frac{\partial \zeta}{\partial z}$ an, so wäre, da $\delta \vartheta = 0$ sein soll,

$$15)\qquad \delta F = \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)}\,\delta\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right) + \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)}\,\delta\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right) + \cdots,$$

somit zufolge 14)

$$16)\qquad X_x = \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)},\qquad X_y = \frac{\partial F}{\partial\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)},\ \text{u. s. f.,}$$

was bekannten Gleichungen der Elasticitätslehre entspricht, woselbst F als quadratische Function der $\frac{\partial \xi}{\partial x}, \frac{\partial \xi}{\partial y}, \frac{\partial \xi}{\partial z}, \cdots$ angesetzt wird. An sich wird F auch noch von der Temperatur abhängen.

Die Gleichung für F bezeichnet Gibbs als Fundamentalgleichung. Sie stellt das Elasticitätspotential dar, dessen Coëfficienten Functionen der Temperatur sein würden, und die ausserdem noch eine besondere Function der Temperatur enthalten kann. Die Werthe, die man aus Versuchen über den Ablauf von Deformationen für diese Coëfficienten erhält, werden von den thermodynamischen Bedingungen abhängen, und so bekommt man isothermische, adiabatische u. s. f. Elasticitätscoëfficienten. Die gewöhnlich angegebenen kann man als isothermische Elasticitätsconstanten ansehen.

Wenn kein Gleichgewicht besteht, so hat man die Grössen $(\delta W_1) + (\delta W_2)$, um die Energie der gegen das Gleichgewicht widerstehenden Kräfte zu vermehren, das sind die virtuellen Energieen der Beschleunigungen negativ genommen. Demnach gelten die Gleichungen unter 1) auf Seite 252 des ersten Bandes auch für die Deformation elastischer Substanzen, nur dass man $\frac{du}{dt}, \frac{dv}{dt}, \frac{dw}{dt}$ ersetzen darf durch $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}, \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}, \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2}$. Die thermodynamische Gleichung ergiebt zunächst

$$17)\qquad J\,dQ = dU\,dm + d\,W_1 + d\,W_2,$$

in der $d\,W_1 + d\,W_2$ durch Gleichung 19_1) auf Seite 257 bestimmt ist, woselbst noch $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}$ u. s. f. ersetzt werden können durch $\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)$, $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)$ u. s. f., oder durch $\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right), \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)$ u. s. f. Für $dU\,dm$ haben wir im Falle eines allseitig gleich wirkenden constanten Druckes den an gleicher Stelle am Schluss der Seite angegebenen Werth, für $d\,Q$ den unter Gleichung 20_2) ebendaselbst verzeichneten, wenn es sich um einen isotropen Körper handelt und einen ähnlich gebauten, in der nur statt $\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ lineare Functionen der drei Differentialquotienten der Temperatur stehen, für krystallinische Substanzen. Hiernach lautet die thermodynamische Gleichung allgemein

$$18)\quad \lambda_{11}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}+\lambda_{22}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}+\lambda_{33}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}+2\lambda_{12}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\,\partial y}+2\lambda_{23}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y\,\partial z}$$

$$+2\lambda_{31}\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z\,\partial x}=\left[Jc_v\frac{d\vartheta}{dt}-(Jc_\vartheta-p)\frac{d\mu}{\mu^2\,dt}\right]\mu+X_x\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)$$

$$+Y_y\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\eta}{\partial y}\right)+Z_z\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial z}\right)+X_y\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\xi}{\partial y}+\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)$$

$$+Y_z\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}+\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)+Z_x\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}+\frac{\partial\xi}{\partial z}\right).$$

Die λ sind die Wärmeleitungscoëfficienten.

Setzt man in der Kirchhoff'schen Bezeichnungsweise

$$19)\quad \left\{\begin{array}{l} x_x=\dfrac{\partial\xi}{\partial x},\quad y_y=\dfrac{\partial\eta}{\partial y},\quad z_z=\dfrac{\partial\zeta}{\partial z},\\ x_y=\dfrac{\partial\xi}{\partial y}+\dfrac{\partial\eta}{\partial x},\quad y_z=\dfrac{\partial\eta}{\partial z}+\dfrac{\partial\zeta}{\partial y},\quad z_x=\dfrac{\partial\zeta}{\partial x}+\dfrac{\partial\xi}{\partial z},\end{array}\right.$$

so werden bekanntlich die X_x, X_y u. s. f. als lineare Functionen dieser sechs Grössen angenommen, deren Constanten die Elasticitätsconstanten sind.

Folgendes Beispiel möge auch hier die Anwendung der Formeln darthun.

Eine isotrope Kugel werde durch einen auf ihre Oberfläche gleichmässig wirkenden constanten Druck p zusammengedrückt und befinde sich in einer für Wärme undurchlässigen Hülle. Wir haben zunächst als Differentialgleichungen für die Verschiebungscomponenten in der Kirchhoff'schen Bezeichnungsweise

$$\mu\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=K\left[\Delta\xi+(1+2\Theta)\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right],$$

$$\mu\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2}=K\left[\Delta\eta+(1+2\Theta)\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right],$$

$$\mu\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2}=K\left[\Delta\zeta+(1+2\Theta)\frac{\partial\sigma}{\partial z}\right],$$

woselbst, wie früher, Δ die bekannte Operation $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ bedeutet und

$$\sigma=\frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial\eta}{\partial y}+\frac{\partial\zeta}{\partial z}$$

die räumliche Dilatation auf Volumeneinheit bezogen ist.

Man differenzirt die erste Gleichung nach x, die zweite nach y, die dritte nach z und addirt die erhaltenen Ergebnisse, so erhält man, indem von den geringen Veränderungen von μ mit x, y, z abgesehen wird,

$$\mu \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = K[\Delta \sigma + (1 + 2\Theta)\Delta \sigma] = 2K(1 + \Theta)\Delta \sigma$$

als Gleichung für σ[1]. Da σ nur vom Abstand vom Kugelmittelpunkt abhängen kann, hat man, indem der Ursprung des Coordinatensystems in diesen Mittelpunkt verlegt wird, wegen $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{x}{r}, \qquad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial r^2}\frac{x^2}{r^2} + \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{x^2}{r^3},$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{y}{r}, \qquad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial r^2}\frac{y^2}{r^2} + \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{y^2}{r^3},$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{z}{r}, \qquad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial r^2}\frac{z^2}{r^2} + \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial \sigma}{\partial r}\frac{z^2}{r^3},$$

also

$$\Delta \sigma = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \sigma}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2 (r\sigma)}{\partial r^2}$$

und

$$\mu \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = 2K(1 + \Theta)\frac{1}{r}\frac{\partial^2 (r\sigma)}{\partial r^2}$$

oder

$$\frac{\partial^2 (r\sigma)}{\partial t^2} = H\frac{\partial^2 (r\sigma)}{\partial r^2}, \qquad H = \frac{2K(1 + \Theta)}{\mu}.$$

Wir drücken die Kugel mit constanter Geschwindigkeit zusammen, also ganz gleichmässig, dann wird $r\sigma$ eine lineare Function der Zeit sein. Setzen wir dementsprechend

$$r\sigma = R_1 + R_2 t,$$

so haben wir

$$\frac{\partial^2 R_1}{\partial r^2} = 0, \qquad \frac{\partial^2 R_2}{\partial r^2} = 0,$$

also sind R_1 und R_2 lineare Functionen von r, d. h. $R_1 = A_1 + B_1 r$, $R_2 = A_2 + B_2 r$. Da aber σ auch im Kugelmittelpunkt endlich sein muss, sind A_1 und A_2 gleich Null und σ wird von r überhaupt unabhängig. Nennt man nun die Verschiebung in Richtung des Radius der Kugel ϱ, so ist $\xi = \varrho \frac{x}{r}$, $\eta = \varrho \frac{y}{r}$, $\zeta = \varrho \frac{z}{r}$, also

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{x}{r}\frac{\partial \varrho}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \varrho\frac{1}{r} - \varrho\frac{x^2}{r^3} = \frac{\partial \varrho}{\partial r}\frac{x^2}{r^2} + \frac{\varrho}{r}\left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right),$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{y}{r}\frac{\partial \varrho}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \varrho\frac{1}{r} - \varrho\frac{y^2}{r^3} = \frac{\partial \varrho}{\partial r}\frac{y^2}{r^2} + \frac{\varrho}{r}\left(1 - \frac{y^2}{r^2}\right),$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{z}{r}\frac{\partial \varrho}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} + \varrho\frac{1}{r} - \varrho\frac{z^2}{r^3} = \frac{\partial \varrho}{\partial r}\frac{z^2}{r^2} + \frac{\varrho}{r}\left(1 - \frac{z^2}{r^2}\right),$$

[1] Kirchhoff, Vorlesungen über mathem. Physik, Mechanik, 1876, S. 404.

und

$$\sigma = \frac{\partial \varrho}{\partial r} + 2\frac{\varrho}{r}$$

und da σ von r unabhängig ist, muss ϱ proportional r sein, also $\varrho = Ar$, woselbst A lineare Function von t ist. Hiernach wird

$$\xi = Ax, \quad \eta = Ay, \quad \zeta = Az, \quad \sigma = 3A.$$

Damit sind die Bewegungsgleichungen identisch erfüllt. Zugleich haben wir beispielsweise

$$X_x = -2K\left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \Theta\sigma\right) = -2K(A + 3A\Theta) = -2KA(1 + 3\Theta),$$

$$X_y = 0.$$

Also überhaupt

$$X_x = Y_y = Z_z = -2K(1 + 3\Theta)A$$

$$X_y = Y_z = Z_y = 0.$$

Auf der Kugeloberfläche ist der gleichmässige Druck p, somit wäre

$$A = -\frac{p}{2K(1 + 3\Theta)}.$$

Es sollte aber A lineare Function von t sein, also kann die gleichmässig zunehmende Compression nur stattfinden, wenn der Druck gleichmässig vermehrt wird.

Wir wollen nun zusehen, ob ein derartiger Vorgang auch thermodynamisch möglich ist. Die hierher gehörige Gleichung 18) giebt zunächst

$$\bar{k}\Delta\vartheta = \mu\left[Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} + (Jc_\vartheta - p)\frac{dv}{dt}\right] + p\frac{\partial \sigma}{\partial t}.$$

Nun ist aber bis auf Grössen zweiter Ordnung $\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t}$ und weiter $\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \mu\frac{\partial v}{\partial t}$, somit

$$\bar{k}\Delta\vartheta = \mu\left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} + Jc_\vartheta\frac{\partial v}{\partial t}\right).$$

ϑ wird selbstverständlich auch nur von r abhängen, so dass wir erhalten

$$\bar{k}\frac{\partial^2(r\vartheta)}{\partial r^2} = \mu r\left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} + Jc_\vartheta\frac{\partial v}{\partial t}\right).$$

Da $\frac{\partial \sigma}{\partial t}$ von t unabhängig ist, muss es auch $\mu\frac{\partial v}{\partial t}$ sein, v selbst ist aber nach t eine Exponentialfunction $v = fe^{-\alpha t}$. Damit wird

$$\bar{k}\frac{\partial^2(r\vartheta)}{\partial r^2} = Jr\left(\frac{1}{f}c_v e^{+\alpha t}\frac{d\vartheta}{dt} - \alpha c_\vartheta\right).$$

f und α sind von r unabhängig. Diese Gleichung weiter zu behandeln, ist nicht schwer. Ich nehme jedoch an, die Compression geschehe so langsam, dass die Temperatur sich immer in dem ganzen Körper ausgleicht. Wir haben dann

$$\frac{d\vartheta}{dt} = f\,\frac{c_\vartheta}{c_v}\,\alpha e^{-\alpha t}.$$

Sei ϑ_0 der Werth von ϑ bei Beginn der Compression, so wird

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{c_\vartheta}{c_v} f\,(1 - e^{-\alpha t}).$$

Nun sollte die Compression adiabatisch vor sich gehen, das heisst es sollte

$$c_v \varDelta\vartheta + c_\vartheta \varDelta v = 0$$

sein. Ersetzen wir $\varDelta\vartheta$ durch $\vartheta - \vartheta_0$, $\varDelta v$ durch $v - v_0$, so wäre demnach

$$c_v\,(\vartheta - \vartheta_0) + c_\vartheta (v - v_0) = 0,$$

und diese Gleichung ist identisch erfüllt durch die angenommenen Werthe für $\vartheta - \vartheta_0$ und $v - v_0$. Der Vorgang ist also thermodynamisch möglich und die experimentelle Ermittelung einer der Grössen $\vartheta - \vartheta_0$ oder $v - v_0$ genügt, um alle anderen Grössen zu bestimmen. Der Vorgang ist auch möglich, wenn der Körper die Wärme fast gar nicht leitet, alsdann ist die adiabatische Bedingung für jeden Theil des Körpers erfüllt, nicht bloss für den ganzen Körper. Zugleich zeigt sich, dass der Vorgang durch Beobachtung der Volumen- und Temperaturänderung das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen c_v und c_ϑ zu ermitteln gestattet, wie andere adiabatische Vorgänge das der Wärmen c_v, c_p.

Die allgemeinen Gleichungen gelten aber nur für krystallinische Substanzen und für solche amorphe, welche sich weit genug vom plastischen Zustande befinden. Bei plastischen Körpern wird man die X_x, X_y u. s. f. zusammensetzen aus den Werthen, welche für feste Körper gelten und den für Flüssigkeiten angenommenen. In diesem Falle darf man auch nicht mehr allgemein $\frac{du}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dw}{dt}$ durch $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2}$ ersetzen, sondern durch $\frac{d^2 \xi}{dt^2}$, $\frac{d^2 \eta}{dt^2}$, $\frac{d^2 \zeta}{dt^2}$, und es ist auch nicht mehr $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)$ u. s. f.

Die allgemeinen Gleichungen hinzuschreiben, hat keine Schwierigkeit, es ist aber mit ihnen nicht viel anzufangen. Gleichwohl ist es physikalisch nicht eigentlich zulässig, die Abhängigkeit der Druckcomponenten von den relativen Geschwindigkeiten ganz zu vernachlässigen. Diese Vernachlässigung bedeutet, dass in festen Körpern

Reibung nicht vorhanden ist, und so werden auch in der That feste Körper vielfach definirt (S. 227). Aber der Erfahrung entspricht das nicht vollständig.

Dazu kommt noch ein Umstand, der die gewöhnlichen Annahmen der Elasticitätslehre für die Druckcomponenten als unzureichend erscheinen lässt, nämlich die sogenannte elastische Nachwirkung. Man versteht darunter bekanntlich die Erscheinung, dass Substanzen der Einwirkung von deformirenden Kräften nicht sofort in vollem Umfange folgen, sondern allmählich, und dass, wenn diese Kräfte zu wirken aufgehört haben, die Substanzen auch nicht sofort ihre Gleichgewichtslage annehmen, sondern ebenfalls allmählich. Die Versuche Wilhelm Weber's und nach ihm einer grossen Zahl von Physikern haben über diese Erscheinung gut aufgeklärt. Sie macht sich auch geltend, wenn Körper durch Erwärmung gedehnt werden oder gedehnt waren. So zieht sich eine Thermometerkugel, die bei ihrer Herstellung hoher Temperatur hat unterworfen werden müssen, Jahrzehnte nach ihrer Fertigstellung noch zusammen, so dass der Nullpunkt immer höher steigt — bei manchen Thermometern um einen Grad und noch mehr. Andererseits zeigt ein Thermometer, wenn es in eine von seiner Temperatur abweichende Temperatur gebracht wird, diese nicht sofort richtig an, sondern allmählich, indem das Thermometergefäss sich nur allmählich dehnt oder zusammenzieht. Die aus diesen Erscheinungen nothwendige Nachwirkungscorrection bei thermometrischen Ablesungen ist bekannt genug. Der unserer Wissenschaft so früh entrissene Pernet hat die Regeln dafür gelehrt, die in alle Handbücher der Physik übergegangen sind. Thermische Nachwirkung und elastische Nachwirkung sind im Wesen nicht verschieden. Es folgt aus ihnen, dass die momentane Gestalt und Grösse der Körper von ihrer ganzen Vorgeschichte abhängt, nicht bloss von dem augenblicklichen Zustande.

Die Nachwirkung wirkt, wie die Reibung, dämpfend auf die Deformationsbewegungen (z. B. die Schwingungen) der Körper. Sie sind von einander in der Beobachtung kaum zu trennen.

Die Reibung berücksichtigen wir, wie schon bemerkt, durch Erweiterung der Ausdrücke für die Druckcomponenten unter Hinzunahme von Gliedern, welche den Geschwindigkeiten Rechnung tragen. Bezeichnet man den partiellen Differentialquotienten einer der Grössen $x_x, x_y, \ldots$ nach der Zeit durch Accentuiren des betreffenden Symbols, mit f irgend eine lineare homogene Function der $x_x, x_y, \ldots$, mit f' eine andere lineare homogene Function der $x'_x, x'_y, \ldots$, so wäre hiernach zu setzen

$$20)\quad \begin{cases} X_x = f_{xx} + f'_{xx}, & Y_y = f_{yy} + f'_{yy}, & Z_z = f_{zz} + f'_{zz}, \\ X_y = f_{xy} + f'_{xy}, & Y_z = f_{yz} + f'_{yz}, & Z_x = f_{zx} + f'_{zx}. \end{cases}$$

Die Indices bedeuten, dass die Constanten der Functionen andere und

andere Werthe haben können. Diese Ausdrücke wären in die Bewegungsgleichungen und in die thermodynamische Gleichung einzuführen, und es ist sofort zu sehen, dass die letztere Quadrate und Producte der x_x', x_y',... enthält, wie das ja bei Berücksichtigung der Reibung als einer nicht umkehrbaren Erscheinung nothwendig ist. In solcher Annahme besteht auch die Theorie W. Voigt's über die innere Reibung der festen Körper[1]), und sie dürfte auch für die plastischen Substanzen genügen. Die Constanten der Functionen f' — wie die der Functionen f, an Zahl 36 — sind die Reibungsconstanten. Sie lassen sich in ganz derselben Weise behandeln wie die Constanten der Functionen f, weshalb auf die Lehrbücher über Elasticität zu verweisen ist. Für isotrope Körper haben wir zwei Reibungsconstanten wie zwei Elasticitätsconstanten, erstere entsprechen den beiden Reibungsconstanten für Flüssigkeiten und Gase.

Die Reibung macht sich bei festen Körpern, wie erwähnt, in einer Dämpfung der Schwingungen bemerkbar. Sieht man von dem Einfluss der Nachwirkung ab, so kann man die beiden Reibungsconstanten isotroper Substanzen aus der Beobachtung der Biegungsschwingung und der Torsionsschwingung ermitteln. Man hat dann einen Biegungs-Reibungscoëfficienten und einen Torsions-Reibungscoëfficienten. W. Voigt[2]) hat diese Coëfficienten dividirt durch entsprechende Elasticitätscoëfficienten für mehrere Substanzen bestimmt. Nennt man die Grössen, denen sie hiernach proportional sind, für die Biegung β, für die Torsion τ, so findet man:

Substanz	$\beta \times 10^6$	$\tau \times 10^6$
Phosphorbronze	37,5	4,7
Messing	23,8	2,0
Kupfer	26,2	8,2
Nickel	49,7	16,3

Bei Kupfer und Nickel entspricht auch die Erfahrung der Theorie sowohl für Biegung als für Torsion, bei Bronze und Messing wenigstens für Biegung. Bei anderen noch untersuchten Metallen wie Gussstahl, Aluminium, Gusseisen, Cadmium und anderen genügte die Theorie nicht. W. Voigt schliesst aus seinen Beobachtungen, dass bei diesen Metallen die elastische Nachwirkung den Haupteinfluss ausübt.

Die Zahlen für Biegung sind weit erheblicher als die für Torsion, das bedeutet, dass die aus der Reibung folgenden normalen Druckcomponenten X_x', Y_y', Z_z' grösser sind als die tangentialen X_y', Y_z', Z_x'. Daraus schliesst W. Voigt, dass Reibung und Nachwirkung auch bei

[1]) Abh. der Kgl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen, Bd. 36 (1890).
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 50, S. 671 ff.

allseitiger Compression sehr bedeutend sind, was für die Beurtheilung molekularer Theorieen sehr wichtig ist (S. 286).

Für die elastische Nachwirkung hat man sehr viele Theorieen, ohne dass eine von ihnen vollständig befriedigte. Ein Theil dieser Theorieen schliesst sich unmittelbar an die Thatsachen an, andere machen von molekularkinetischen Anschauungen Gebrauch.

Hier ist nur das Hervorragendste zu erwähnen. W. Weber bezog sich auf einen bestimmten Versuch, in welchem er das allmähliche Verschwinden der einmal hervorgebrachten Verlängerung eines Fadens beobachtete. Ist t die Zeit nach Aufhebung der Spannung des Fadens, so setzt er für die noch vorhandene durch Nachwirkung erklärte Verlängerung x

$$21_1)\qquad \frac{dx}{dt} = a x^m,$$

woraus folgt

$$22)\qquad x = A\,(t + B)^{-\frac{1}{m-1}}.$$

A und B sind Constanten.

An Stelle der Weber'schen Gleichung setzte F. Kohlrausch[1])

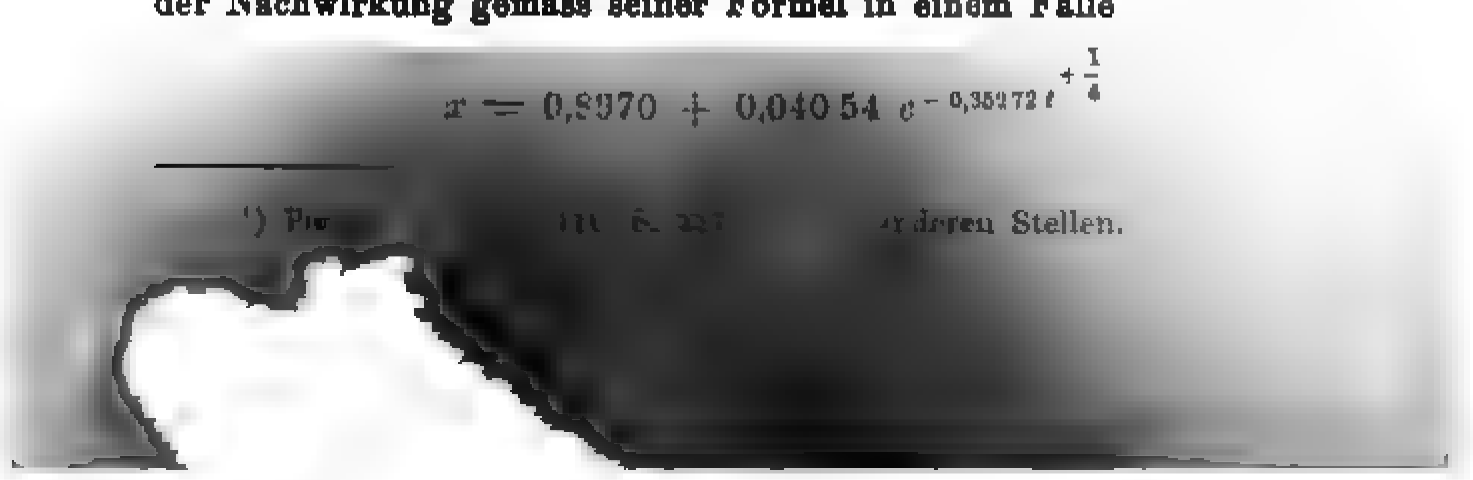
$$21_2)\qquad \frac{dx}{dt} = -\alpha\,\frac{x}{t^n},$$

$$23)\qquad x = C e^{\frac{\alpha}{n-1} t^{-(n-1)}}.$$

Diese Gleichung soll auch zur Darstellung der noch nachgebliebenen Torsion eines Drahtes zur Zeit t, nachdem die tordirende Kraft, und der nachgebliebenen Biegung, nachdem die biegende Kraft aufgehört hat zu wirken, dienen, und α zeigte sich als abhängig von der Dauer der ursprünglichen Torsion, was zu erwarten stand, da diese Dauer eben die „Vorgeschichte" darstellt, von welcher das nachherige Verhalten des Drahtes abhängig ist. Bei einem tordirten Silberdraht betrug die Zahl n für kurze Torsionsdauer 1, so dass zuerst $x = C t^{-\alpha}$ war, für längere Torsionsdauer war n kleiner und nahm mit wachsender Torsionsdauer stetig ab. Auch die Grösse α nahm ab, und zwar in dem betreffenden Falle ebenso wie n, so dass $n - \alpha$ constant war. Ausserdem hängt die Nachwirkung ab von der Grösse der ursprünglichen Torsion.

An einem tordirten Glasfaden fand Kohlrausch für den Ablauf der Nachwirkung gemäss seiner Formel in einem Falle

$$x = 0{,}8970 + 0{,}04054\, e^{-0{,}35272\, t^{+\frac{1}{4}}}$$



[1]) Po[illegible] S. 337 [illegible] anderen Stellen.

x bedeutet hier das zur Zeit t nach Herstellung der Torsion vorhandene Drehungsmoment. Wie genau diese Formel die Beobachtungen wiedergiebt, zeigt folgende Zusammenstellung:

t	x		t	x	
Minuten	beobachtet	berechnet	Minuten	beobachtet	berechnet
1,25	0,9247	0,9249	35	0,9145	0,9142
1,92	9238	9238	50	9138	9129
2,50	9231	9230	110	9120	9099
3,32	9218	9217	160	9079	9086
5,25	9211	9208	206	9071	9077
7,58	9197	9196	300	9054	9063
9,67	9188	9188	452	9051	9050
12,00	9181	9180	1310	9042	9019
18,00	9168	9166	1780	8995	9011
25,00	0,9154	0,9154	2760	0,8995	0,9001

Ich führe die Formel an auch wegen des Exponenten von t, der anscheinend überhaupt gleich $^1/_4$ angesetzt werden darf. Die dauernde Untersuchung des Volumens eines Glaskörpers, der eine noch von der Anfertigung herrührende thermische Nachwirkung aufwies, ergab mir eine Formel ganz derselben Art. Es fand sich, wenn t in Tagen gemessen wird, für dieses Volumen V in Cubikcentimeter

$$V = 190,238\,41 + 0,025\,510\; e^{-0,248\,56\, t^{+\frac{1}{4}}}$$

und damit folgende Zusammenstellung:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

C. Pulfrich hat die Formeln von F. Kohlrausch für die Längsnachwirkung von Kautschukfäden geprüft und zwar die für $n = 1$. Für gespannte Fäden findet er die Grösse α abhängig von der Spannung, und zwar nimmt α mit wachsender Spannung ab; von 0,25 kg Spannung bis 7 kg fiel α in einem von ihm ausgeführten Versuche von 0,182 auf 0,121. Ebenso nimmt α ab mit wachsender Dauer der voraufgegangenen Belastung. In einem Versuche war $\alpha = 0,86$, wenn die voraufgegangene Belastung $^1/_4$ Minute, und nur 0,17, wenn sie 15 Tage gedauert hatte. Das stimmt mit den Ergebnissen von Kohlrausch überein.

Sehr bemerkenswerth ist die Angabe Pulfrich's, dass das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation $\left(\text{der Grösse } \frac{1}{n}, \text{ S. } 208\right)$ von den Nachwirkungserscheinungen unabhängig sein soll.

Neesen[1]) nimmt an, dass in jedem festen Körper die Molekeln durch

[1]) Pogg. Ann., Bd. 157, S. 597.

Datum	Beobachtetes Volumen für 0° in Milliliter	Abweichung gegen die Berechnung in Milliliter
17. Februar 1882	190,3027	— 0,0007
17. „ „	190,3023	— 0,0011
18. „ „	190,3023	— 0,0010
20. „ „	190,3027	+ 0,0012
20. „ „	190,3014	— 0,0001
2. März „	190,2979	— 0,0014
3. „ „	190,2988	— 0,0004
6. „ „	190,2944	— 0,0044
26. „ „	190,2966	— 0,0007
26. „ „	190,2979	+ 0,0006
27. „ „	190,3018	+ 0,0045
27. „ „	190,3014	+ 0,0041
30. „ „	190,2961	— 0,0010
30. „ „	190,2988	+ 0,0017
30. „ „	190,2988	+ 0,0017
5. April „	190,2961	— 0,0007
5. „ „	190,2961	— 0,0007
6. „ „	190,2984	+ 0,0016
6. „ „	190,2979	+ 0,0011
6. „ „	190,2997	+ 0,0029
7. „ „	190,2970	+ 0,0003
9. August „	190,2931	— 0,0008
9. „ „	190,2935	— 0,0004
9. „ „	190,2931	— 0,0008
10. „ „	190,2948	+ 0,0009
10. „ „	190,2957	+ 0,0018
30. „ 1883	190,2914	— 0,0012
31. „ „	190,2883	— 0,0029
31. „ „	190,2900	+ 0,0002

die molekularen Kräfte und die Stösse in Schwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen erhalten werden. Tritt nun eine deformirende Kraft in Wirkung, so werden die Molekeln gezwungen, eine neue Gleichgewichtslage einzunehmen. Dieses aber kann nicht so bald geschehen, weil Zeit erforderlich ist, damit die molekularen Stösse sich so ausgleichen, dass wieder dauernde Schwingungen um die neue Gleichgewichtslage möglich sind. Dadurch sind die Nachwirkungserscheinungen bedingt. Zur Aufrechterhaltung einer Deformation sind also erforderlich: 1. die schliesslich nach Verlauf einer sehr langen Zeit nöthige Kraft, 2. eine im Anfang und während der Deformation den Einfluss der unregelmässig auf einander folgenden Molekularstösse überwindende Kraft, 3) eine Kraft, welche die zweite mehr und mehr vermindert und schliesslich ganz aufhebt.

Setzt man $\alpha + \beta + \gamma = \sigma$, so ist für die Componente N_x die erste Kraft $\lambda_1 \sigma + 2 \lambda_2 \alpha$. Die zweite wird als Function dieser ersten angesehen, also gleich $\lambda_1 \varphi(\sigma) + 2 \lambda_2 \psi(\alpha)$ gesetzt, die dritte soll die Form eines Integrals haben, das sich vom Beginn der Deformation bis zum betrachteten Zeitmomente erstreckt, und sie muss dann sein $-\int_0^t \chi(t) [\lambda_1 \varphi(\sigma) + 2 \lambda_2 \psi(\alpha)] dt$. Da sie zuletzt die zweite aufheben soll, ergiebt sich als Bedingung für die Function χ

$$\int_0^\infty \chi(t) dt = 1.$$

Neesen kommt in seiner Theorie zu einer Formel

$$x = C_1 e^{-\beta_1 t} + C_2 e^{-\beta_2 t} \tag{24}$$

und später für die Darstellung der Längsnachwirkung eines Kautschukfadens zu

$$x = \frac{C}{\log (a + t)}. \tag{25}$$

O. E. Meyer[1]) ging in seiner ersten Theorie von der Ansicht aus, dass die Nachwirkungserscheinungen eine Folge der inneren Reibung seien. Demnach stellte er die Druckcomponenten dar als lineare Functionen der relativen Verschiebungen und der relativen Geschwindigkeiten (wie später W. Voigt). Diese Theorie braucht dem Obigen zu Folge nicht mehr dargelegt zu werden und konnte der Erfahrung nicht entsprechen.

Die zweite Theorie O. E. Meyer's[2]) ist an sich gerade für uns von Interesse. Für den einfachen Fall der Deformationsbewegung in einer einzigen Richtung haben wir

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2},$$

woselbst a die in Betracht kommende Elasticitätsconstante ist. Multiplicirt man mit $\frac{\partial \xi}{\partial x}$, so wird

$$\mu \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{a}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 \right].$$

Die Grösse rechts innerhalb der Klammer ist Früherem zu Folge die Arbeit der elastischen Druckkraft, als solche vermehrt sie O. E. Meyer um die Wärme Q der Substanz und erhält so

$$\mu \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{a}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + J Q \right]. \tag{26$_1$}$$

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 151, S. 108; Bd. 154, S. 358.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 5, S. 249.

Nun kann eine Ungleichmässigkeit der Temperaturvertheilung nur durch die verschiedene Geschwindigkeit der Bewegungen in den einzelnen Schichten des Körpers, etwa in Folge von Reibung, entstehen. Deshalb setzt O. E. Meyer

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = b\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mu}{2}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)^2\right]$$

und bekommt so

$$\mu\frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a\frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + b\mu\frac{\partial \xi}{\partial t}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial t},$$

oder vervollständigt durch Hinzufügung eines der Reibung unmittelbar Rechnung tragenden Gliedes

$$26_2)\quad \mu\frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a\frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + b\mu\frac{\partial \xi}{\partial t}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial t} + c\frac{\partial \xi}{\partial x}\frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial t}.$$

Dass diese Theorie nicht genügt, die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung darzustellen, lehrt schon die Differentialgleichung selbst; wir schliessen deshalb, dass die Nachwirkung nicht durch Reibungserscheinungen und durch dadurch hervorgebrachte Wärmeungleichheiten veranlasst sein kann. Dass die Wärme bei den Nachwirkungen überhaupt keine Rolle spielt, zu schliessen, wäre aber voreilig. Wahrscheinlich ist sie von Bedeutung, nicht allein in Folge örtlicher, sondern auch in Folge zeitlicher Ungleichheiten.

Warburg[1]) sieht die Nachwirkung als eine Folge der unrunden Gestalt der Molekeln an. Die Druckcomponenten an einer Molekel hängen dann ab von der Lage dieser Molekel, also von der Richtung ihrer Hauptträgheitsaxen. Sind die Richtungscosinus dieser Hauptträgheitsaxen mit Bezug auf das Coordinatensystem x, y, z: α', β', γ'; $\alpha'', \beta'', \gamma''$; $\alpha''', \beta''', \gamma'''$, bedeuten ferner $k^2 + \lambda^2$, $\lambda^2 + \mu^2$, $\mu^2 + k^2$ die Hauptträgheitsmomente der Masseneinheit einer Molekel mit Bezug auf ihre Hauptträgheitsaxen und setzt man

$$\begin{aligned}
N_0 &= (k' - 2k)(k^2 + \lambda^2 + \mu^2),\\
N' &= 2(3k + k')(\alpha'^2 k^2 + \beta'^2 \lambda^2 + \gamma'^2 \mu^2),\\
N'' &= 2(3k + k')(\alpha''^2 k^2 + \beta''^2 \lambda^2 + \gamma''^2 \mu^2),\\
N''' &= 2(3k + k')(\alpha'''^2 k^2 + \beta'''^2 \lambda^2 + \gamma'''^2 \mu^2);\\
T' &= 2(3k + k')(\alpha'\alpha'' k^2 + \beta'\beta'' \lambda^2 + \gamma'\gamma'' \mu^2),\\
T'' &= 2(3k + k')(\alpha'\alpha''' k^2 + \beta'\beta''' \lambda^2 + \gamma'\gamma''' \mu^2),\\
T''' &= 2(3k + k')(\alpha''\alpha''' k^2 + \beta''\beta''' \lambda^2 + \gamma''\gamma''' \mu^2),
\end{aligned}$$

so ergiebt sich nach bekannten Entwickelungen von Cauchy und Poisson für die potentielle Energie der ganzen isotropen Substanz auf eine Molekel

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 5, S. 232 ff.

$$27)\quad W = 5\,k\,N_0 + N_0\,(x_x + y_y + z_z) + N'\,x_x + N''\,y_y + N'''\,z_z + T'\,x_y + T''\,x_z + T'''\,y_z.$$

Die Druckcomponenten sind die Differentialquotienten nach den x_x, x_y u. s. f. Die Nachwirkungserscheinungen sollen durch den Theil von W verursacht sein, welcher von der Richtung der Hauptträgheitsaxen abhängt, also durch den von den N und T bestimmten. Diese Axen würden sich nur allmählich in die durch die Kräfte erforderte Lage drehen und nur allmählich in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren. Die Theorie hat offenbar Aehnlichkeit mit der Molekulartheorie der Magnetisirung, wie sie von W. Weber und Maxwell ausgebildet worden ist, und in der That erinnern die Erscheinungen der Magnetisirung vielfach an die der Nachwirkung. Indessen bietet sie der Vorstellung mannigfache Schwierigkeiten. Auch ist ein sehr gewichtiger Einwand gegen diese Theorie von W. Voigt geltend gemacht. Bei allseitig völlig gleichem Druck kann eine Drehung der Molekeln nicht wohl angenommen werden. Die Erfahrung lehrt aber, dass auch in diesem Falle sehr bedeutende Nachwirkung vorhanden ist (S. 281).

Die Boltzmann'sche Theorie[1]) ist, wie ihr Urheber selbst bemerkt hat, lediglich ein Ausdruck für die Thatsache, dass die Elasticitätserscheinungen von den voraufgegangenen Zuständen mit abhängen. Sei ein rechtwinkliges Parallelepiped nach allen Richtungen senkrecht zu seinen Flächen gedehnt, die Dehnung der Längeneinheit in Richtung der Kanten, welche den Coordinatenaxen parallel laufen sollen, betrage α, β, γ; ferner seien λ_1, λ_2 die schon benutzten Lamé'schen Elasticitätsconstanten für isotrope Körper, dann sind die Druckkräfte senkrecht zu den Flächenpaaren des Parallelepipeds, je nachdem diese Flächen senkrecht zur x-, y- oder z-Axe verlaufen, abgesehen von der Erscheinung der elastischen Nachwirkung, für die Flächeneinheit

$$N_x = \lambda_1\,(\alpha + \beta + \gamma) + 2\,\lambda_2\,\alpha,$$
$$N_y = \lambda_1\,(\alpha + \beta + \gamma) + 2\,\lambda_2\,\beta,$$
$$N_z = \lambda_1\,(\alpha + \beta + \gamma) + 2\,\lambda_2\,\gamma.$$

Boltzmann nimmt nun an, dass bei Vorhandensein einer Nachwirkung diese Kräfte nicht bloss von den momentanen Dehnungen abhängen, sondern auch von den voraufgegangenen, und zwar soll die Kraft, welche zur Hervorbringung einer Deformation nach einer bestimmten Richtung erforderlich ist, geringer sein, wenn dieser Deformation eine andere im gleichen Sinne schon voraufgegangen ist. Der Einfluss gleicher voraufgegangener Deformationen soll sich mit wachsender Zeit abschwächen. Ebenso soll er um so geringer sein, je kürzere Zeit die voraufgegangene Deformation selbst gedauert hat.

Sei also α_τ eine Dehnung in Richtung der x-Axe zur Zeit τ, diese

---

[1]) Pogg. Ann., Ergbd. 7, S. 624 ff.

Dehnung habe die Zeit $d\tau$ gedauert; die Dehnung α erfolge zur Zeit t, so wird der Einfluss jener Dehnung α_τ proportional α_τ, $d\tau$, und einer Function $\psi\,(t - \tau)$ sein, welche mit wachsendem Argument abnimmt. Hiernach setzt Boltzmann an

$$28_1)\quad N_x = \lambda_1(\alpha + \beta + \gamma) - 2\lambda_2\alpha - \int_0^\infty [\varphi(t - \tau)(\alpha_\tau + \beta_\tau + \gamma_\tau) - 2\psi(t - \tau)\alpha_\tau]\,d(t - \tau)$$

oder für $t - \tau = w$

$$28_2)\quad N_x = \lambda_1(\alpha + \beta + \gamma) - 2\lambda_2\alpha - \int_0^\infty [\varphi(w)(\alpha_{t-w} + \beta_{t-w} + \gamma_{t-w}) - 2\psi(w)\alpha_{t-w}]\,dw$$

und entsprechend für N_y, N_z.

Wegen der weiteren Behandlung der Gleichungen ist auf die Originalabhandlung zu verweisen. Dass sie der Erfahrung sich zum Theil anpassen, ist schon nach ihrer Ableitung zu erwarten, da sie ein Ausdruck eines Theiles der Erfahrung sind[1]. Sie sind oft und eingehend geprüft worden[2]. In mancher Beziehung scheinen sie der Erfahrung noch nicht zu entsprechen.

Boltzmann's Theorie ist von Maxwell etwas umgedeutet worden. Denkt man sich nämlich die α_{t-w}, β_{t-w}, γ_{t-w} nach dem Taylor'schen Satz in eine Potenzreihe nach w entwickelt, so kommt offenbar die Boltzmann'sche Theorie darauf hinaus, dass man setzt

$$29)\quad N_x = A_1(\alpha + \beta + \gamma) + A_2\frac{\partial}{\partial t}(\alpha + \beta + \gamma) + A_3\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\alpha + \beta + \gamma) + \cdots - 2B_1\alpha - 2B_2\frac{\partial\alpha}{\partial t} - 2B_3\frac{\partial^2\alpha}{\partial t^2} - \cdots$$

Die A und B sind Functionen von w, $\varphi(w)$ und $\psi(w)$. Diese Darstellung bezieht sich unmittelbar auf die betreffende Zeit der Deformation selbst und sie würde nur besagen, dass die Druckkräfte nicht allein von den Dilatationen, sondern auch von deren Differentialquotienten nach der Zeit abhängen. Indessen ist Boltzmann's Theorie viel weitreichender als diese, denn letztere setzt voraus, dass die Grössen α, β, γ stetige Functionen der Zeit sind, was nur in besonderen Fällen zutreffen wird. Sie bezieht sich nur auf Verhältnisse in einem stetig fortgesetzten Versuch, ignorirt aber solche Versuche, die durch Zwischenräume getrennt sind. Auch ist die Boltzmann'sche ursprüngliche Theorie viel klarer.

Maxwell selbst nimmt an, dass die Nachwirkung darauf beruhe, dass die Druckkräfte und Zugkräfte Associationen und Dissociationen der Molekeln bewirken, die sich nur allmählich entwickeln.

---

[1]) Vergl. auch die Ableitung von Riecke, Wiedem. Ann., Bd. 20, S. 484.
[2]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 327 ff.

Endlich habe ich noch eine Theorie von Wiechert[1]) zu erwähnen, deren Bedeutung aus dem vom Urheber selbst gewählten Beispiel erhellt. Es handele sich um die Längsdehnung eines Fadens. Hat eine Spannung gewirkt, so entspricht die momentane Länge nicht genau der Spannung, sondern ist in Folge der elastischen Nachwirkung geringer, als sie nach der Grösse der Spannung sein sollte. Wird also der Faden in seiner Länge l festgehalten, so zeigt sich die elastische Nachwirkung darin, dass die Spannung nunmehr immer kleiner wird. Die einfachste Annahme wäre, dass die Aenderung der Nachwirkungsspannung dieser selbst proportional ist, alsdann hätten wir

$$30_1) \qquad \frac{ds}{dt} = -\alpha s, \qquad s = s_0 e^{-\alpha t}.$$

Das entspräche gewissen Formeln Neesen's, die Grösse $\frac{1}{\alpha}$ käme der Maxwell'schen Relaxationszeit (S. 93) gleich. Da diese Formeln jedoch der Erfahrung nicht genügen, nimmt Wiechert an, „dass in dem Faden mehrere Zustandsänderungen mit verschiedenen Relaxationszeiten gleichzeitig neben einander vor sich gehen“. Die Gleichung für die Spannungsänderung wird also

$$30_2) \qquad s = \sum s_k, \quad \frac{ds_k}{dt} = -\alpha_k s_k, \quad s_k = (s_0)_k e^{-\alpha_k t},$$

$$s = \sum (s_0)_k e^{-\alpha_k t}.$$

Auch in dieser Erweiterung kommt man auf Neesen's Formel, wenn man zwei Glieder von der Summe nimmt. Finden Längenänderungen statt, so setzt Wiechert auch jetzt noch die Nachwirkungsspannung $s = \Sigma s_k$. Aber für die Aenderung dieser Spannung nimmt er an, dass sie grösser sei als vorher, was der Erfahrung entspricht, und zwar setzt er nun

$$31) \qquad \frac{ds}{dt} = -\alpha_k s_k - \beta_k \frac{dl}{dt}.$$

Er vergrössert sie also um die Aenderung der Länge.

Ganz ebenso wird verfahren, wenn es sich um allgemeine Deformationen handelt; die Druckcomponenten erscheinen in der obigen Form, nur steht statt $\beta_k \frac{dl}{dt}$ eine lineare Function der relativen Verschiebung. Nach Integration erscheint also irgend eine Druckcomponente F zur Zeit t in der Form

$$32) \qquad F = \sum \beta_k \int\limits_{t_0}^{t} e^{-\alpha(t-\tau)} dp + \gamma e^{-\alpha(t-t_0)}.$$

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 50, S. 335 ff

p ist eine der Verschiebungscomponenten und muss als Function der Zeit τ bekannt sein, die α, β und γ variiren von Componente zu Componente. Das kommt zum Theil auf die Boltzmann'sche Theorie hinaus, der gegenüber sie specialisirter ist. Ihr Urheber weist nach, dass sie sich der Erfahrung ganz gut anpasst.

Der Verfasser dieses ist zu ähnlichen Formeln, wenigstens für besondere Fälle gelangt, wie die vorstehenden, indem er von der Ansicht ausging, dass die Nachwirkungserscheinungen wesentlich der gegenseitigen Beeinflussung des Deformationsvorganges und der Wärmeverbreitung ihre Entstehung verdanken. Da jede Deformation mit Temperaturänderungen verbunden ist, und andererseits Temperaturänderungen Deformationen bewirken, müssen für beide simultane Differentialgleichungen bestehen, und weil die Deformationen sich anders verbreiten wie die Temperaturänderungen, können erstere auch nicht den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen entsprechen. Die Differentialgleichungen abzuleiten ist nicht schwer, sie zu integriren gelingt nicht einmal in den einfachsten Fällen, zumal noch, wenn bei der Wärmeverbreitung auch die Ausstrahlung zu berücksichtigen ist. Ich sehe daher davon ab, auch diese Theorie darzustellen. Meines Erachtens kommt bei der Nachwirkung überhaupt nicht bloss ein Umstand in Frage, wahrscheinlich giebt es mehrere Gründe für Nachwirkungserscheinungen.

Auch darauf ist noch hinzuweisen, dass eine Theorie der Nachwirkung doch eigentlich auf den Eigenschaften der festen Körper aufgebaut sein müsste. In dieser Hinsicht genügt thatsächlich nur Neesen's Theorie, denn ihre Grundannahme bestimmter Schwingungscentra für die Molekeln betrifft gerade feste Körper.

Als rein mathematische Theorie dürfte die Boltzmann'sche allen anderen vorzuziehen sein, zumal sie sich mit Leichtigkeit sehr verallgemeinern lässt.

Von Einzelheiten, die Nachwirkung betreffend, ist hier nur Folgendes hervor zu heben.

Kohlrausch bereits hat gefunden, dass die Nachwirkung in sehr hohem Grade von der Temperatur abhängt. Ist eine Nachwirkungserscheinung eingeleitet, so läuft sie rascher ab, wenn die Temperatur erhöht wird; gleiche Deformationen werden deshalb zu Anfang bei höherer Temperatur grössere Nachwirkungen in gleichen Zeiten geben. Die Constanten seiner Formeln sind darum auch von der Temperatur abhängig [1]). In seiner Nachwirkungsformel $x = Ct^{-\alpha}$ fand er für die Nachwirkung bei Silberdraht nach Torsion C proportional der um $21{,}5^0$ vermehrten Temperatur in Graden Celsius, so dass C sich ganz gewaltig mit der Temperatur ändern würde. α dagegen erwies sich fast constant.

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 128.

Die elastische Nachwirkung kann man als der Deformation selbst proportional ansehen. Die thermische dagegen, veranlasst durch Temperaturerhöhung, ist proportional dem Quadrate der Temperatur. Dieses Pernet'sche Gesetz hat sich gut bewährt.

Substanzen mit starker elastischer Nachwirkung haben in der Regel auch bedeutende thermische Nachwirkung.

Nachwirkungen beeinflussen sich gegenseitig unabhängig von ihrer Richtung, also beeinflussen Torsionen auch die Biegungsnachwirkung u. s. f. [1]).

Mit der Nachwirkung nicht zu verwechseln ist die unvollkommene Elasticität der Substanzen. Die letztere bewirkt nach Deformationen dauernde Aenderungen der Körper. Vollkommen elastische Körper giebt es nicht in der Natur, sondern nur mehr oder weniger vollkommene. Demnach gehören auch die Vorgänge bei elastischen Deformationen, streng genommen, zu den nicht umkehrbaren. Ich werde diese Vorgänge in einem anderen Capitel behandeln und dort auf diesen Gegenstand zurückkommen.

An dieser Stelle habe ich noch mit einigen Worten die Wärmeleitung der festen Substanzen zu berühren.

Die Wärmeleitung dieser Substanzen schwankt in viel weiteren Grenzen, als die der Flüssigkeiten oder Gase. So ist die Wärmeleitung des Silbers mehr als zehntausend Mal so gross, wie die des Holzes. Bekannt ist, dass Wärmeleitung und Elektricitätsleitung, mindestens bei Metallen, parallel gehen. Zur Temperatur verhält sich die Wärmeleitungsfähigkeit verschieden bei den verschiedenen Substanzen, bei einigen wächst sie mit wachsender Temperatur, bei anderen fällt sie. So haben wir nach Lorenz' Bestimmungen in C. G. S.

Substanz	Leitungscoëfficient	
	bei 0°	bei 100°
Kupfer	0,7198	0,7226
Aluminium	0,3445	0,3619
Messing (gelb)	0,2041	0,2540
Neusilber	0,0700	0,0887
Magnesium	0,3760	0,3760
Cadmium	0,2200	0,2045
Eisen	0,1665	0,1627
Zinn	0,1528	0,1432
Blei	0,0836	0,0764
Antimon	0,0442	0,0396
Wismut	0,0177	0,0174

[1]) Braun in Pogg. Ann., Bd. 159, S. 337.

Die Substanzen sind wie oben angegeben geordnet; bei den vier ersten Metallen wächst der Leitungscoëfficient, bei dem fünften Metall ist er constant, bei den folgenden sechs Metallen nimmt er ab. Indessen widersprechen sich die Resultate vielfach, zumal die Abhängigkeit von der Temperatur in hohem Grade durch die Bearbeitung und von fremden Beimengungen beeinflusst scheint; so zeigt Kupfer, je nach Herkunft und Phosphorgehalt, bald Zunahme, bald Abnahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur. In den meisten Fällen hat man die Leitungsfähigkeit als lineare Function der Temperatur darstellen können, in anderen musste eine quadratische benutzt werden.

Die Krystalle leiten die Wärme nach verschiedenen Richtungen selbstverständlich verschieden. Jeannetaz[1]) hat die Regel gefunden,

> dass die Richtung der grössten thermischen Leitungsfähigkeit parallel ist der Richtung der grössten Spaltbarkeit.

Zum Beweis führt er 51 krystallinische Substanzen an, unter denen sich nur 2 befinden, welche der Regel widersprechen, während 5 sich unbestimmt verhalten. Die Krystalle gehören meist dem rhomboëdrischen oder quadratischen System an, nur zwei hexagonale werden namhaft gemacht (Smaragd und Nephelin) und diese gerade verhalten sich unbestimmt. Also ist das Gesetz möglicher Weise auf bestimmte Krystallsysteme einzuschränken.

Beim Uebergang in den flüssigen Zustand ändert sich auch die Leitungsfähigkeit, Barus[2]) findet bei Thymol eine Abnahme von 13 Proc. (S. 99). Grösser scheint die Aenderung für Eis zu sein, dessen Leitungsfähigkeit fast fünf Mal so gross ist wie die des Wassers. Schnee hat jedoch kaum die halbe Leitungsfähigkeit des Wassers.

---

[1]) Grätz, Physik. Revue, Bd. 2, S. 153.
[2]) Daselbst, S. 327 ff.

Zwölftes Capitel.

Thermodynamische Mechanik und nicht umkehrbare Vorgänge.

Zum besseren Verständniss der ferneren Auseinandersetzungen schalte ich ein Capitel über die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, die thermodynamischen Veränderungen und über die nicht umkehrbaren Vorgänge ein. Die Grundlagen für die zu entwickelnden Lehren sind bereits im ersten Bande im vierten Capitel gegeben.

68. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen.

Sei in der bisherigen Bezeichnungsweise U die innere Energie, W die äussere Energie, S die Entropie eines Systems von der Gesammtmasse M. $M_1, M_2, \ldots, M_k$ mögen die Massen der einzelnen Theile dieses Systems bedeuten, $U_1, U_2, \ldots, U_k$ die inneren, $W_1, W_2, \ldots, W_k$ die äusseren Energieen, $v_1, v_2, \ldots, v_k$ die specifischen Volumina, $\vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_k$ die Temperaturen, $p_1, p_2, \ldots, p_k$ die Drucke, alle diese Grössen bezogen auf Masseneinheit und so definirt wie bisher.

Wir haben nach den Gleichungen C) auf Seite 118 des ersten Bandes

1) $$J\Sigma\vartheta_k M_k \delta S_k = \Sigma M_k \delta U_k + \Sigma M_k \delta W_k$$
$$= \Sigma\delta(M_k U_k) + \Sigma M_k \delta W_k - \Sigma U_k \delta M_k,$$

oder

2_1) $$\Sigma\delta(M_k U_k) = J\Sigma\vartheta_k \delta(M_k S_k) - \Sigma M_k \delta W_k$$
$$+ \Sigma(U_k - J\vartheta_k S_k)\delta M_k.$$

Die Grösse links ist die Variation der gesammten inneren Energie. Ferner ist

$$U_k - J\vartheta_k S_k = F_k,$$

also

2_2) $$\delta(M U) = J\Sigma\vartheta_k \delta(M_k S_k) - \Sigma M_k \delta W_k + \Sigma F_k \delta M_k.$$

Die äusseren Energieen mögen den gewöhnlichen Arbeiten gleichmässiger Drucke $p_1, p_2, \ldots, p_k$ entsprechen, so haben wir auch

$$3_1)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta(M_k S_k) - \Sigma p_k M_k\,\delta v_k + \Sigma F_k\,\delta M_k,$$

oder

$$3_2)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta(M_k S_k) - \Sigma p_k\,\delta(M_k v_k) + \Sigma(F_k + p_k v_k)\,\delta M_k,$$

also wegen

$$F_k + p_k v_k = \Phi_k,$$

auch

$$3_3)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta(M_k S_k) - \Sigma p_k\,\delta(M_k v_k) + \Sigma\Phi_k\,\delta M_k.$$

Ich nenne jetzt die Energieen, Entropieen und Volumina der einzelnen Bestandtheile U'_k, S'_k, v'_k, so wird

$$3_4)\qquad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\,\delta S'_k - \Sigma p_k\,\delta v'_k + \Sigma\Phi_k\,\delta M_k.$$

Gegen umkehrbare Processe besteht nun Gleichgewicht, wenn für jede Variation der inneren Energie, bei der die Entropie unverändert bleibt, jene Variation verschwindet, wenn also zugleich ist

$$4_1)\qquad \delta(MU) = 0 \quad \text{und} \quad \delta\Sigma S' = 0.$$

Somit hätten wir

$$4_2)\qquad J\Sigma\vartheta_k\,\delta S'_k - \Sigma p_k\,\delta v'_k + \Sigma\Phi_k\,\delta M_k = 0$$

zu setzen und zugleich

$$\Sigma\delta S' = 0.$$

Daraus ergiebt sich sofort, dass, wenn wir annehmen

$$5)\qquad \begin{cases} \vartheta_1 = \vartheta_2 = \cdots = \vartheta_k, \\ p_1 = p_2 = \cdots = p_k, \\ v'_1 + v'_2 + \cdots + v'_k = \text{Const.} \end{cases}$$

$$6)\qquad \Phi_1 = \Phi_2 = \cdots = \Phi_k$$

wir in allen Fällen, in denen die einzelnen Theile zwar ihre Massen, nicht aber ihre Zusammensetzung ändern, Gleichgewicht haben können, da dann, weil

$$7)\qquad \delta M_1 + \delta M_2 + \cdots + \delta M_k = 0$$

ist, überhaupt $\delta(MU) = 0$ wird.

Also kann bei allen physikalischen Vorgängen schliesslich Gleichgewicht eintreten, wenn alle Systemtheile gleichen Druck, gleiche Temperatur und gleiches thermodynamisches Potential (bezogen auf Masseneinheit) haben und die möglichen virtuellen Variationen des Zustandes das Gesammtvolumen unverändert lassen.

Für Systeme aus zwei und drei Phasen kennen wir diese Gleichgewichtsbedingungen bereits (Bd. I, S. 423, 433; dieser Band, S. 263).

Enthält das System einzelne Gruppen von Substanzen, welche Massen nur unter einander austauschen, so dass von Gruppe zu Gruppe Massenumsetzungen nicht stattfinden, so brauchen die thermodynamischen Potentiale nur innerhalb dieser Gruppen für alle Substanzen (bezogen auf Masseneinheit) gleich zu sein; von Gruppe zu Gruppe können sie andere und andere Werthe haben.

Offenbar geht die Ableitung der Bedingungsgleichungen 4) und 5) dahin, dass die drei Theile im Ausdruck 3_4) für die Variation der inneren Energie jeder für sich Null giebt. Aus dem letzten Theile folgt

8) $$\Sigma \Phi_k \, \delta M_k = 0.$$

Da die δM_k von einander nicht unabhängig sind, sondern der Gleichung $\Sigma \delta M_k = 0$ entsprechen, so führt dieser Theil, wenn nicht alle Φ Null sind, zu der absoluten Gleichung

9) $$\Sigma (\Phi_k + \lambda) \delta M_k = 0,$$

aus der sich dann sofort ergiebt $\Phi_k = -\lambda$, also die Bedingung unter 6). In der, der Lagrange'schen Variationsrechnung entsprechenden, Weise sind also die Gleichungen unter 6) ebenfalls ableitbar, was zu bemerken sich wegen des folgenden empfahl.

Sind die Variationen der Massen $M_1, M_2, \ldots, M_k$ bedingt durch Umsetzungen gewisser Theile von ihnen, etwa indem chemische Veränderungen, Dissociationen, Associationen erfolgen können, so seien $M'_1, M'_2, \ldots, M'_i$ diese Theile. Diese sind dann für sich unveränderlich, so dass

10) $$\delta M'_1 = \delta M'_2 = \cdots = \delta M'_i = 0$$

wird. Von M'_1 sei enthalten in M_1 die Menge μ_{11}, in M_2 die Menge μ_{21} u. s. f., von M'_2 in M_1 die μ_{12}, in M_2 die μ_{22} u. s. f. u. s. f., so haben wir

11) $$\left\{\begin{array}{l} \delta M_1 = \delta \mu_{11} + \delta \mu_{12} + \delta \mu_{13} + \cdots + \delta \mu_{1i}, \\ \delta M_2 = \delta \mu_{21} + \delta \mu_{22} + \delta \mu_{23} + \cdots + \delta \mu_{2i}, \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ \delta M_k = \delta \mu_{k1} + \delta \mu_{k2} + \delta \mu_{k3} + \cdots + \delta \mu_{ki}, \end{array}\right.$$

und zugleich

12) $$\left\{\begin{array}{l} \delta \mu_{11} + \delta \mu_{21} + \cdots + \delta \mu_{k1} = 0, \\ \delta \mu_{12} + \delta \mu_{22} + \cdots + \delta \mu_{k2} = 0, \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \qquad \vdots \\ \delta \mu_{1i} + \delta \mu_{2i} + \cdots + \delta \mu_{ki} = 0. \end{array}\right.$$

Wir haben nun abermals die Gleichung 8) zu erfüllen. Ersetzen wir die δM durch ihre Werthe nach den Gleichungen unter 11), so sind die $\delta \mu$ durch die i Bedingungen unter 12) mit einander verbunden. Demnach bekommen wir, indem $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_i$ Factoren bedeuten,

$$\Sigma (\Phi_k + \Sigma \lambda_i)(\Sigma \delta \mu_{ki}) = 0;$$

und nun würde wiederum folgen

$$\Phi_k = - \Sigma \lambda_i. \tag{13}$$

Aber hieraus kann man jetzt nicht ohne Weiteres schliessen, dass die sämmtlichen Φ einander gleich sein müssen. Denn wenn in einem der M, z. B. in M_l, eines der M', z. B. M'_p, nicht enthalten ist und durch keine Zustandsänderung hinein gelangen kann, fehlt auch das entsprechende λ_p daselbst und das zugehörige Φ_l wird, wenn alle anderen Massen darin sich vorfinden und vereinigen können, gleich $- \lambda_1 - \lambda_2 - \cdots - \lambda_{p-1} - \lambda_{p+1} - \cdots - \lambda_i$. Also mit anderen Worten: die Grösse $\Sigma \lambda_i$ braucht nicht für alle Φ das nämliche zu bedeuten, sondern nur für diejenigen Φ, welche Systemtheilen angehören, die durch Zustandsänderungen alle von den gleichen Stoffen etwas erhalten oder verlieren können.

Wir haben somit auch hier Gruppen, jede Gruppe begreift alle diejenigen Systemtheile, für welche die gleichen Elemente (oder chemischen Verbindungen) variiren können und in jeder Gruppe haben alle Systemtheile gleiches thermodynamisches Potential, aber von Gruppe zu Gruppe kann das thermodynamische Potential andere und andere Werthe haben, ohne dass deshalb das Gleichgewicht aufhört.

Selbstverständlich besteht das Gleichgewicht a fortiori, wenn das thermodynamische Potential überhaupt in allen Phasen gleichen Werth hat.

Nochmals ist jedoch hervorzuheben, dass, damit Systemtheile einer solchen bestimmten Gruppe angehören, es nicht nöthig ist, dass sie alle gleich zusammengesetzt sind, sondern nur, dass sie unter den herrschenden Umständen gleich zusammengesetzt sein können. Das bringt eben der Begriff der virtuellen Variation mit sich. Jeder der Stoffe, aus denen die ganze Gruppe besteht, soll für jeden Theil möglicher Bestandtheil sein, und diejenigen Theile scheiden aus der Gruppe aus, für welche einer dieser Stoffe unmöglicher Bestandtheil ist unter den betreffenden Umständen.

Umfasst das System nur eine Gruppe von Körpern, so haben wir unter 5) und 6) insgesammt $3k - 3$ Gleichungen. Die Zahl der Variabeln p, v, ϑ darin beträgt $3k$. Zwischen diesen Variabeln haben wir k Zustandsgleichungen. Also bestehen $4k - 3$ Gleichungen und die Zahl der überschüssigen Gleichungen ist $4k - 3 - 3k = k - 3$. Das Gesammtvolumen hat dabei überhaupt constant zu bleiben.

Für $k = 1$ giebt das -2, für $k = 2$ dagegen -1; bei einer Phase und bei zwei Phasen fehlen 2 bezw. 1 Gleichung. In diesen beiden Fällen giebt es eine doppelte, bezw. einfach unendliche Mannigfaltigkeit von Zuständen, in welchen Gleichgewicht bestehen kann.

Für $k = 3$ ist die Zahl der Gleichungen gerade so gross wie die der Unbekannten. Die Phasen können mit einander nur in einem Zustande im Gleichgewicht sein, wenn jeder Bestandtheil der einen Phase ein Bestandtheil jeder der anderen Phasen zu sein vermag. Alles das ist uns bereits bekannt.

Wenn $k > 3$ ist, haben wir wirklich überschüssige Gleichungen. Im Allgemeinen giebt es also kein Werthsystem der Variabeln p, v, ϑ, welches ihnen genügt. In besonderen Fällen aber können Werthsysteme vorhanden sein, welche alle Gleichungen erfüllen. Zwischen mehr als drei Phasen, die sämmtlich gegen einander Bestandtheile auszutauschen vermögen, wird also Gleichgewicht nur dann bestehen können, wenn diese Phasen ihrer Natur nach mit einander in Verbindung stehen, während sonst eine solche Verbindung nicht erforderlich ist. Eine Verbindung zwischen zwei Phasen kann zum Beispiel vorhanden sein, wenn die Zustandsgleichungen dieser Phasen aus einander ableitbar sind. In diesem Falle kann es auch für drei Phasen mehr als einen Gleichgewichtszustand geben.

> Also Abhängigkeit der Phasen von einander ist Bedingung dafür, dass bei mehr als drei Phasen Gleichgewicht bestehen kann.

Zerfällt das System in mehrere Gruppen, deren keine mit einer der anderen Bestandtheile auszutauschen vermag, so geht für jede Gruppe von den Gleichungen, welche sich auf das thermodynamische Potential beziehen, wie wir wissen, eine Gleichung verloren. Ist also die Zahl dieser Grupen λ, so entgehen uns $\lambda - 1$ Gleichungen und die Zahl der überschüssigen Gleichungen beträgt

$$14)\qquad z = k - \lambda - 2.$$

In diesem Falle können mehr als drei Phasen bedingungslos in Gleichgewicht bestehen, nämlich im Höchstfalle $\lambda + 2$, also zwei Phasen mehr, als die Zahl der Gruppen beträgt. $\lambda + 2$ Phasen sind nur in einem Zustande in Gleichgewicht, im Fundamentalzustand. Weniger als $\lambda + 2$ können in einer unendlichen Zahl von Fällen in Gleichgewicht sein. Mehr als $\lambda + 2$ vermögen es nur, wenn eine entsprechende Zahl von Phasen der Natur nach mit einander in Verbindung steht. Die Verbindung kann selbstverständlich beliebig sein, es müssen nur dadurch so viele von den Gleichungen mit einander in Beziehung treten, als der Ueberschuss der Phasen über $\lambda + 2$ beträgt.

Vorstehender Satz enthält das Wesentliche der sogenannten Gibbs'schen Phasenregel. Diese wird vielfach so ausgesprochen, dass es schwer ist, Missverständnisse zu vermeiden. Worauf besonders hingewiesen werden muss, ist, dass dieser Satz nicht vorauszusagen vermag,

Von diesen Stoffen können einige in mehreren Phasen vertreten sein, die Zahl der wirklich verschiedenen soll A sein.

Wenn nun mehrere Phasen zusammen existiren, so können auch von Phase zu Phase physikalische oder chemische Reactionen vor sich gehen. Indem jede Reaction eine Beziehung giebt, verringert sich die Zahl der unabhängigen Stoffe aus diesem Grunde um l, falls l die Zahl möglicher Reactionen zwischen den Phasen bedeutet. Die Zahl der nun unabhängigen Stoffe beträgt

$$N = n - l = n_1 + n_2 + \cdots + n_k - l.$$

Endlich können zwei Phasen, wenn sie gleiche Stoffe haben, auch diese noch unter einander austauschen. Ist l' die Zahl der daraus resultirenden Beziehungen, so bleiben zuletzt als wirklich unabhängig übrig

$$L = n - l - l' = n_1 + n_2 + \cdots + n_k - l - l'.$$

Diese Zahl nun muss gleich sein der Zahl der absolut mit einander weder reagirenden noch sich austauschenden Stoffe, das heisst der Zahl $A - l$, also wird

$$\Sigma n_k - l - l' = A - l.$$

Offenbar entspricht die Grösse $A - l$ der Zahl λ der „Gruppen", die hier eingeführt sind. Es ist also

15) $$\Sigma n_k - l - l' = \lambda.$$

Bedenkt man nun, dass in jeder Phase es nicht auf die absoluten Stoffmengen, sondern auf das Verhältniss dieser Stoffmengen zu einander ankommt, so entsprechen, da k Phasen vorhanden sind, den gleichen bezw. verschiedenen unabhängigen Stoffen, deren Zahl $\Sigma n_k - l$ beträgt, k weniger Variabele. Die Zahl dieser Variabeln ist also $\Sigma n_k - l - k$. Fügen wir zu dieser Zahl noch hinzu 2 für Druck und Temperatur und nennen hiernach die Zahl aller unabhängigen Variabeln überhaupt

$$\Sigma n_k - l - k + 2 = z',$$

so wird also

16) $$z' - l' = \lambda - k + 2.$$

Das ist die Beziehung, welche Wind abgeleitet hat und die er dem Sinne nach mit der Gleichung 14) für übereinstimmend hält, jedoch, wie der Leser sieht, nicht ohne auf die Grundlage dieser Gleichung selbst Rücksicht nehmen zu können. Das Interesse concentrirt sich hier lediglich auf die Verfolgung der Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Stoffen vorhanden sein können.

Folgende Beispiele gebe ich nach Wind. Die Phasen seien $CaCO_3$, $CaCO$ und CO_2, die ersten beiden fest, die dritte gasförmig. Innerhalb der einzelnen Phasen kommen keine Reactionen vor, zwischen den Phasen kann eine Reaction durch Umsetzungen der ersten Phase mit den beiden anderen entstehen. Ferner sind die Stoffe alle von einander verschieden; also haben wir $\Sigma n_k = 3$, $l = 1$, $l' = 0$,

$z' = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$. Die Zahl der Gruppen ist hier nach 15) gleich 2; in der That kann zwar $CaCO_3$ mit CaO und CO_2 in Stoffaustausch treten, nicht aber CaO mit CO_2. Also ist $\lambda - k + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$ eben so gross wie $z' - l'$. Nach Gleichung 14) wird $z = -1$, das heisst, eine der Variabeln ist willkürlich und das Gleichgewicht wird durch diese Variabele bestimmt; zwei Bestandtheile (CaO und CO_2) bilden hier drei Phasen.

Wenn überhaupt α unabhängige Bestandtheile $\alpha + 1$ Phasen bilden und in Gleichgewicht coexistiren, so heisst dieses Gleichgewicht ein vollständig heterogenes. Das obige Beispiel betrifft ein solches vollständig heterogenes Gleichgewicht.

Als zweites Beispiel seien genommen ein fester Körper Salmiak (NH_4Cl) und zwei gasförmige, Ammoniak (NH_3) und Salzsäure (HCl). An sich kann ein Gleichgewicht bei Gegenwart von zwei Gasen überhaupt nicht bestehen, da sofort Diffusion auftritt. Die Zahl der Bestandtheile ist 3, die Zahl der Reactionen, wie im vorigen Beispiel, 1.

Ist aber die Diffusion beendet, so haben wir nur ein Gas (wenn auch ein Gasgemisch) und dann kann Gleichgewicht bestehen. Also haben wir hier zwar drei Bestandtheile, jedoch nur zwei Phasen NH_4Cl und $NH_3 + HCl$. Zwischen diesen beiden Phasen kann eine Reaction stattfinden, indem NH_4Cl sich zersetzt in NH_3 und HCl, also ist $\Sigma n = 3$, $l = 1$, $l' = 0$, $k = 2$ und damit $z' - l' = 2$. Dem entsprechend ist $\lambda = 2$, in der That giebt auch nur NH_4Cl Substanzen $NH_3 + HCl$ ab, nicht umgekehrt. Es wird aber $\lambda - k + 2 = 2$. Ferner haben wir $z = -2$, hier sind also zwei Variabele willkürlich.

Es bilden zwei unabhängige Bestandtheile zwei Phasen, das Gleichgewicht ist ein unvollständiges oder falsches.

Die Grösse l' ist Null, wenn die beiden Gase in beliebigem Verhältniss gemischt sind. Bestehen sie jedoch in der zweiten Phase in chemisch äquivalenten Mengen, so giebt das eben eine Beziehung, und von den beiden willkürlichen Variabeln kann nur noch eine willkürlich sein, das Gleichgewicht wird „vollständig“.

Es ist meist recht schwer, alle möglichen Reactionen ausfindig zu machen, und oft kann es nicht einmal eindeutig geschehen; das vierte von Wind behandelte Beispiel lässt das recht deutlich erkennen. Auch deshalb ist die Gibbs'sche Phasenregel von beschränktem Werth.

Nothwendig für das Gleichgewicht ist selbstverständlich, dass die Gleichungen zu reellen und positiven Werthen für die Variabeln führen, negative oder gar imaginäre Werthe sind ausgeschlossen und thun dar, dass ein Gleichgewicht nicht bestehen kann. Andererseits kann Gleichgewicht in Fällen bestehen, die nicht unmittelbar durch die bisher abgeleiteten Formeln gedeckt sind. Diese Formeln, mit der Bedingung, dass sie zu reellen und positiven Werthen für die physikalischen Grössen führen, sind unter allen Umständen hinreichend für das Gleichgewicht,

aber nicht immer absolut nothwendig. Doch davon bei anderer Gelegenheit.

Wir betrachten nun die Gleichgewichtsbedingungen von einem anderen Gesichtspunkte, der uns auf die Gleichungen, wie Planck sie aufgestellt hat, führt. Wir nehmen wieder den Fall, dass alle Systemtheile eine Gruppe, in dem schon oft bezeichneten Sinne, bilden. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems ist gegeben durch

$$17) \qquad M\Phi = M_1\Phi_1 + M_2\Phi_2 + \cdots + M_k\Phi_k,$$

also nach Variation

$$18) \qquad M\delta\Phi = \Sigma\Phi_k\delta M_k + \Sigma M_k\delta\Phi_k.$$

Aber es ist im Gleichgewicht nach 6)

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \cdots = \Phi_k \quad \text{und} \quad \Sigma\delta M_k = 0,$$

somit

$$19) \qquad M\delta\Phi = \Sigma M_k\delta\Phi_k.$$

Nun besteht die Bedingung für das Gleichgewicht auch darin, dass unter Constanthaltung von Druck und Temperatur die Variation von Φ verschwindet, also wird auch

$$20) \qquad \Sigma M_k(\delta\Phi_k)_{p,\vartheta} = 0.$$

Wenn nun die Φ, welche von p, v und ϑ abhängen, nicht deshalb variiren sollen, weil p und ϑ (also auch v) etwa variiren, so müssen sie aus anderen Gründen variiren, und das kann nur darin gesucht werden, dass sie ausser von den, allen Körpern zukommenden Grössen p, v, ϑ, noch von anderen Grössen abhängen, die die Besonderheit jedes Körpers bedingen. Es seien diese Grössen für Φ_1 bezeichnet durch $x_{11}, x_{12}, \ldots, x_{1i}$, für Φ_2 durch $x_{21}, x_{22}, \ldots, x_{2i}$ u. s. f. Die $x_{11}, x_{21}, \ldots, x_{k1}$ sollen sich entsprechende Grössen sein, das heisst solche, welche in jedem Potential die gleiche eigenschaftliche Abhängigkeit feststellen, ebenso die $x_{12}, x_{22}, \ldots, x_{k2}$, u. s. f.; hiernach haben wir

$$21) \qquad \sum M_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{k1}}\delta x_{k1} + \sum M_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{k2}}\delta x_{k2} + \cdots \sum M_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{ki}}\delta x_k = 0.$$

Für jeden Körper sind die δx so zu wählen, dass keine Abhängigkeit zwischen ihnen vorhanden ist. Wären nun auch die δx der verschiedenen Körper unabhängig von einander, so hätten wir überhaupt

$$\frac{\partial\Phi_k}{\partial x_{ki}} = 0$$

für alle Werthe von k und i, und das würde lediglich besagen, dass $\delta\Phi_k = 0$ ist. Hieraus aber würde folgen, dass jeder der Körper für sich im Gleichgewicht ist. Selbstverständlich ist dann auch das ganze System im Gleichgewicht, das wäre aber eine Trivialität. Also werden

zwischen den δx der verschiedenen Körper Beziehungen bestehen. Es seien schon die x so gewählt, dass diejenigen, zwischen deren Variationen Beziehungen vorhanden sind, gleichen zweiten Index haben. Diese Beziehungen sind naturgemäss linear und wir würden haben

$$22)\quad \begin{cases} a_{11}\delta x_{11} + a_{21}\delta x_{21} + \cdots + a_{k1}\delta x_{k1} = 0, \\ a_{12}\delta x_{12} + a_{22}\delta x_{22} + \cdots + a_{k2}\delta x_{k2} = 0, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ a_{1i}\delta x_{1i} + a_{2i}\delta x_{2i} + \cdots + a_{ki}\delta x_{ki} = 0. \end{cases}$$

Multipliciren wir diese Gleichungen mit Factoren $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_i$ und addiren die Producte zu der obigen Bedingungsgleichung 21), so folgt in dem Lagrange'schen Schema beispielsweise

$$M_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_{11}} = \lambda_1 a_{11},\; M_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_{21}} = \lambda_1 a_{21}, \ldots, M_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_{k1}} = \lambda_1 a_{k1},$$

also erhalten wir überhaupt

$$23)\quad \begin{cases} \frac{M_1}{a_{11}} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_{11}} = \frac{M_2}{a_{21}} \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_{21}} = \cdots = \frac{M_k}{a_{k1}} \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_{k1}}, \\ \frac{M_1}{a_{12}} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_{12}} = \frac{M_2}{a_{22}} \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_{22}} = \cdots = \frac{M_k}{a_{k2}} \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_{k2}}, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ \frac{M_1}{a_{1i}} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_{1i}} = \frac{M_2}{a_{2i}} \frac{\partial \Phi_2}{\partial x_{2i}} = \cdots = \frac{M_k}{a_{ki}} \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_{ki}}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen können an Stelle der früheren Gleichgewichtsbedingungen treten, denn sind sie erfüllt, so muss nach 18) auch $\Sigma \Phi_k \delta M_k = 0$ sein, was zu den Gleichungen 6) führt. Wie man leicht beweisen kann, gelten sie auch im Falle, dass das System in Einzelgruppen zerfällt.

Wie man die x zu wählen hat, lässt sich allgemein nicht sagen. Es müssen Grössen sein, durch die das Verhalten der Substanzen gegen einander abgegrenzt wird, nicht bloss das einer Substanz für sich in verschiedenen physikalischen Zuständen.

Wählt man für die x die Quantitäten von Stoffen, aus denen die Körper zusammengesetzt sind, macht also nach den Angaben auf S. 295

$$\begin{array}{llll} x_{11} = \mu_{11}, & x_{12} = \mu_{12}, & \ldots, & x_{1i} = \mu_{1i}, \\ x_{21} = \mu_{21}, & x_{22} = \mu_{22}, & \ldots, & x_{2i} = \mu_{2i}, \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{k1} = \mu_{k1}, & x_{k2} = \mu_{k2}, & \ldots, & x_{ki} = \mu_{ki}, \end{array}$$

so sind zufolge der Gleichungen 12) alle a gleich 1. Indem man dann ferner beispielsweise setzt

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu_{11}} = \frac{\partial (M_1 \Phi_1)}{\partial \mu_{11}} - \Phi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \mu_{11}}$$

und beachtet, dass wegen

24) $$\begin{cases} M_1 = \mu_{11} + \mu_{12} + \cdots + \mu_{1i}, \\ M_2 = \mu_{21} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{2i}, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ M_k = \mu_{k1} + \mu_{k2} + \cdots + \mu_{ki} \end{cases}$$

$\frac{\partial M_1}{\partial \mu_{11}} = 1$ und überhaupt alle Differentialquotienten der M nach den betreffenden μ diesen Werth 1 haben, erhält man, wenn gesetzt wird

25) $$M_1 \Phi_1 = \Phi_1', \quad M_2 \Phi_2 = \Phi_2', \ldots, \quad M_k \Phi_k = \Phi_k'.$$

26) $$\begin{cases} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{11}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{21}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{k1}}, \\ \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{12}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{22}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{k2}}, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \mu_{1i}} = \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \mu_{2i}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_k'}{\partial \mu_{ki}}. \end{cases}$$

Diese Bedingungsgleichungen sind von Planck aufgestellt[1]). Sie sind ein specieller Fall der Bedingungsgleichungen unter 23).

Jede dieser Gleichungen, sagt Planck, dessen wichtige Deutung ich hier wiedergebe, bezieht sich auf den Uebertritt eines unabhängigen Bestandtheiles aus einer Phase in eine andere; sie spricht aus, dass das Gleichgewicht in Bezug auf diesen Uebertritt gesichert ist, dass also in der Natur gerade dieser Uebertritt nicht stattfindet. Wie es sein muss, hängt diese Bedingung nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen, nicht von ihrer Gesammtmasse ab.

Die Möglichkeit des zweiten Satzes erhellt in der hier gegebenen allgemeinen Form 23) der Bedingungen ganz besonders klar, und diese Bedingungen beziehen sich auf das Gleichgewicht nicht allein in Bezug auf den Uebertritt von Bestandtheilen aus einer Phase in eine andere, sondern überhaupt in Bezug auf Beeinflussungen der Phasen unter einander durch Austausch irgend welcher Agentien und sogar irgend welcher Eigenschaften, vorausgesetzt, dass man letztere in den Gleichungen für die thermodynamischen Potentiale zum Ausdruck bringen kann.

Die Zahl der Gleichungen unter 26) beträgt $i(k-1)$. Ferner seien die Gesammtmassen der unabhängigen Bestandtheile, welche das

[1]) Thermodynamik, S. 167.

ganze System zusammensetzen, $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_i$, so dass ist

$$27)\quad \begin{cases} \mu_1 = \mu_{11} + \mu_{21} + \cdots + \mu_{k1}, \\ \mu_2 = \mu_{12} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{k2}, \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad\quad\quad \vdots \\ \mu_i = \mu_{1i} + \mu_{2i} + \cdots + \mu_{ki}. \end{cases}$$

Sind diese Gesammtmassen gegeben, so haben wir i weitere Gleichungen, zusammen also $i\,(k - 1) + i = i\,k$ Gleichungen, aus denen die $i\,k$ Grössen μ_{ki} berechnet werden können, wenn Temperatur und Druck bekannt sind. Nach Berechnung dieser Grössen erhält man dann aus den Gleichungen 24) die Grössen M. Was hier als „unabhängiger Bestandtheil" bezeichnet ist, entspricht auch dem, was früher unter dem Namen „Gruppe" verstanden wurde, ohne mit ihm natürlich identisch zu sein. Die Phasenregel gilt auch für die unabhängigen Bestandtheile, und es ist

$$28)\quad k \leqq i + 2,$$

also die Zahl der Phasen, die mit einander bedingungslos in Gleichgewicht sein können, höchstens um zwei grösser als die Zahl der unabhängigen Bestandtheile. So drückt Planck die „Phasenregel" aus. Hervorzuheben ist noch, dass Planck seine Gleichungen nicht auf das hier nach Gibbs und Duhem beibehaltene thermodynamische Potential Φ selbst bezieht, sondern auf dieses nach Division mit der absoluten Temperatur und Umkehrung des Zeichens. Nennen wir diese Function Ψ, so wäre die Planck'sche Grösse [1])

$$29)\quad \Psi = -\frac{1}{\vartheta}\,\Phi.$$

Wir betrachten noch die Rolle der freien Energie beim Gleichgewicht. Zufolge der Gleichungen 6) war

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \cdots = \Phi_k.$$

Für zwei Phasen ist also

$$U_\alpha - J\vartheta S_\alpha + p\,v_\alpha = U_\beta - J\vartheta S_\beta + p\,v_\beta$$

oder

$$30)\quad F_\alpha + p\,v_\alpha = F_\beta + p\,v_\beta.$$

Hieraus folgt

$$31)\quad p = -\frac{F_\alpha - F_\beta}{v_\alpha - v_\beta} = -\frac{\Delta F}{\Delta v}.$$

Diese sehr bemerkenswerthe Gleichung erinnert an die Beziehung 76) auf Seite 91 des ersten Bandes

$$32)\quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta.$$

---

[1]) Von ihm übrigens mit Φ bezeichnet.

Indessen bezieht sich letztere Gleichung 32) nur auf die Aenderung der freien Energie mit der Aenderung des specifischen Volumens einer und derselben Phase, die neue Gleichung 31) dagegen auf die Aenderung der freien Energie beim Uebergange von einer Phase zu einer anderen, mit der sie sich im Gleichgewicht befindet, mit Aenderung des specifischen Volumens beim gleichen Uebergange. Offenbar ist die Gleichung 31) umfassender als die 32), letztere bildet einen besonderen Fall von ersterer, nämlich wenn die beiden Phasen denselben Körper betreffen.

Ferner haben wir, um Entscheidung über die Stabilität des Gleichgewichts zu treffen, zunächst

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial v_1}\frac{\partial v_1}{\partial v} + \frac{\partial p}{\partial v_2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + \frac{\partial p}{\partial v_k}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Es ist nun

$$33) \qquad \frac{\partial p}{\partial v_\alpha} = -\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\right),$$

also

$$\frac{\partial p}{\partial v_\alpha}\frac{\partial v_\alpha}{\partial v} = -\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}$$

und es wird

$$34) \qquad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{\partial}{\partial v_1}\left(\frac{\partial F_1}{\partial v_1}\right)\frac{\partial v_1}{\partial v} - \frac{\partial}{\partial v_2}\left(\frac{\partial F_2}{\partial v_2}\right)\frac{\partial v_2}{\partial v} - \cdots$$
$$- \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial F_k}{\partial v_k}\right)\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Andererseits haben wir

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial F}{\partial v_1}\frac{\partial v_1}{\partial v} + \frac{\partial F}{\partial v_2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + \frac{\partial F}{\partial v_k}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Nehmen wir nun an, dass für die freie Energie des ganzen Systems die Gleichung gilt

$$35) \qquad MF = M_1 F_1 + M_2 F_2 + \cdots + M_k F_k$$

und beachten, dass naturgemäss v_1 nur in F_1, v_2 nur in F_2 u. s. f. enthalten sein wird, und ferner, dass die M von den v unabhängig sind, so erhalten wir

$$36) \quad M\frac{\partial F}{\partial v} = M_1\frac{\partial F_1}{\partial v_1}\frac{\partial v_1}{\partial v} + M_2\frac{\partial F_2}{\partial v_2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + M_k\frac{\partial F_k}{\partial v_k}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Die abermalige Differentiation ergiebt für irgend ein Glied

$$\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(M_\alpha\frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}\right) = M_\alpha\frac{\partial^2 F_\alpha}{\partial v_\alpha^2}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}\right)^2 + M_\alpha\frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\frac{\partial^2 v_\alpha}{\partial v^2},$$

also wegen

$$Mv = M_1 v_1 + M_2 v_2 + \cdots + M_k v_k,$$

woraus für irgend eines der v folgt

37) $$\frac{\partial v_\alpha}{\partial v} = \frac{M}{M_\alpha}, \quad \frac{\partial^2 v_\alpha}{\partial v^2} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(M_\alpha \frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}\right) = M_\alpha \frac{\partial^2 F_\alpha}{\partial v_\alpha^2}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial v}\right)^2.$$

Hiernach wird

38) $$M\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = M_1 \frac{\partial^2 F_1}{\partial v_1^2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial v}\right)^2 + M_2 \frac{\partial^2 F_2}{\partial v_2^2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial v}\right)^2 + \cdots + M_k \frac{\partial^2 F_k}{\partial v_k^2}\left(\frac{\partial v_k}{\partial v}\right)^2$$

und wegen der eben angegebenen Werthe der Differentialquotienten der v_α nach v

39) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 F_1}{\partial v_1^2}\frac{\partial v_1}{\partial v} + \frac{\partial^2 F_2}{\partial v_2^2}\frac{\partial v_2}{\partial v} + \cdots + \frac{\partial^2 F_k}{\partial v_k^2}\frac{\partial v_k}{\partial v}.$$

Halten wir diese Gleichung zusammen mit der 34) für $\frac{\partial p}{\partial v}$, so folgt

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{\partial^2 F}{\partial v^2},$$

wie im Falle einer einzigen Phase.

Nun können bei einer Druckvermehrung die einzelnen Phasen sich beliebig verhalten, insgesammt muss jedenfalls dabei, wenn stabiles Gleichgewicht stattfinden soll, die Gesammtdichte zunehmen, $\frac{\partial p}{\partial v}$ also wie im Falle einer einzigen Phase negativ sein.

Also ist die Bedingung für Stabilität des Gleichgewichts allgemein:

40) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \geqq 0.$$

Da

$$F = \Phi - pv$$

ist, so haben wir

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial \Phi}{\partial v} - p - v\frac{\partial p}{\partial v},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} - 2\frac{\partial p}{\partial v} - v\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$$

und die Stabilitätsbedingung ist auch

41) $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} \geqq 2\frac{\partial p}{\partial v} + v\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \geqq \frac{\partial^2 (pv)}{\partial v^2}.$$

Wir benutzen diese Auseinandersetzung noch, um für die thermodynamischen Potentiale noch besondere Gleichungen abzuleiten und damit die wichtige Gleichung 35) zu rechtfertigen. Nennen wir ϱ die Dichte des ganzen Systems, so ist zufolge 32)

42) $$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta = +\varrho^2\left(\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right)_\vartheta,$$

also

43) $$\Phi = F + \varrho\,\frac{\partial F}{\partial \varrho} = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_\vartheta.$$

Andererseits haben wir

$$M\Phi = M_1\Phi_1 + M_2\Phi_2 + \cdots + M_k\Phi_k.$$

Da die Φ naturgemäss nicht von den Substanzmengen selbst abhängen können, wird allgemein eines der Φ der Phasen

44_1) $$\Phi_\alpha = \frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_\alpha} = \frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(M\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_\vartheta$$

sein, oder

44_2) $$\Phi_\alpha = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) + M\,\frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_\vartheta.$$

Wir denken uns jetzt die freie Energie, wie früher das thermodynamische Potential, als abhängig von p, ϑ und den μ, die Dichte ϱ wird ebenfalls Function dieser Grössen sein können. Alsdann haben wir, indem wir den Index ϑ fortlassen,

$$\frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) = \left(\frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho^2}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial M_\alpha} + \frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho\,\partial \mu_{\alpha 1}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha 1}}{\partial M_\alpha}$$
$$+ \frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho\,\partial \mu_{\alpha 2}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha 2}}{\partial M_\alpha} + \cdots + \frac{\partial^2(\varrho F)}{\partial \varrho\,\partial \mu_{\alpha i}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha i}}{\partial M_\alpha}.$$

Nun ist nach 42) und weil p von M_α nicht abhängen kann,

$$0 = \frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(\varrho^2\,\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) = \frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(\varrho\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho} - F\varrho\right) = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial M_\alpha}$$
$$+ \varrho\,\frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) - \frac{\partial(\varrho F)}{\partial M_\alpha},$$

also

$$\frac{\partial}{\partial M_\alpha}\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right) = \frac{1}{\varrho}\left[\frac{\partial(\varrho F)}{\partial M_\alpha} - \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial M_\alpha}\right]$$
$$= \frac{1}{\varrho}\left[\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{\alpha 1}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha 1}}{\partial M_\alpha} + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{\alpha 2}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha 2}}{\partial M_\alpha} + \cdots + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{\alpha i}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha i}}{\partial M_\alpha}\right]$$

und es wird

45_1) $$\Phi_\alpha = \frac{1}{\varrho}\left[\varrho\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_\vartheta + M\sum\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_{\alpha i}}\,\frac{\partial \mu_{\alpha i}}{\partial M_\alpha}\right],\quad \alpha = 1, 2, 3 \ldots k,$$

oder, da $\frac{\partial \mu_{ai}}{\partial M_a} = 1$ ist:

45₂) $$\Phi_a = \left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)_\vartheta + M\left(\sum \frac{\partial F}{\partial \mu_{ai}}\right).$$

In etwas anderer Gestalt findet sich diese Formel bei Herrn Duhem [1]).

Sollen nun die sämmtlichen thermodynamischen Potentiale einander gleich sein, so darf die in der Klammer stehende Summe von den μ nicht abhängen, das kann nur sein, wenn F lineare Function der μ ist.

Dieser wichtige Satz ergiebt sich übrigens leichter aus der Gleichung für Φ selbst. Dieser zufolge ist

$$M\Phi = M_1(F_1 + p_1 v_1) + M_2(F_2 + p_2 v_2) + \cdots + M_k(F_k + p_k v_k).$$

Da im Gleichgewicht alle p einander gleich sind, so folgt

$$M\Phi = \Sigma M_k F_k + p\,\Sigma M_k v_k = \Sigma M_k F_k + Mpv.$$

Indem wir aber haben

$$M\Phi = MF + Mpv,$$

wird

$$MF = \Sigma M_k F_k,$$

wodurch ebenfalls die Formel 35) gerechtfertigt ist.

Wir untersuchen nun noch, wann ein bestehender Gleichgewichtszustand erhalten bleibt, wenn Temperatur und Druck aller Phasen zusammen variirt werden und zugleich auch Substanzaustauschungen stattfinden. Das thermodynamische Potential sei im Gleichgewichtszustand Φ. Indem wir p, ϑ und die μ variiren, geht Φ über in $\Phi + \Delta\Phi$, woselbst $\Delta\Phi$ diese Aenderung von Φ bedeutet. Nun ist Φ eine Function von p, ϑ und den sämmtlichen μ_{ki}, also wird

46) $$\Delta\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial p}\Delta p + \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\Delta\vartheta + \frac{\partial\Phi}{\partial\mu_{11}}\Delta\mu_{11} + \frac{\partial\Phi}{\partial\mu_{12}}\Delta\mu_{12} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial\mu_{1i}}\Delta\mu_{1i} + \cdots$$

Nach den Gleichungen unter 77) und 78) auf S. 91 von Bd. I ist für eines der Φ, etwa Φ_a

$$\left(\frac{\partial\Phi_a}{\partial\vartheta}\right)_p = -JS_a, \quad \left(\frac{\partial\Phi_a}{\partial p}\right)_\vartheta = v_a,$$

also, da die M naturgemäss von ϑ nicht abhängen, auch

$$\left(\frac{\partial(M_a\Phi_a)}{\partial\vartheta}\right)_p = -JM_a S_a,$$

[1]) Dissolutions et Mélanges, Traveaux et Memoires des facultés de Lille, S. 46.

somit auch

47₁) $$\sum\left(\frac{\partial (M_k \Phi_k)}{\partial \vartheta}\right)_p = - J \Sigma M_k S_k,$$

das heisst

47₂) $$M\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p = - J M S$$

und entsprechend

48) $$M\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta = M v,$$

also bekommen wir

49₁) $$M \varDelta \Phi = M v \varDelta p - J M S \varDelta \vartheta + \sum\sum M \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{ki}} \varDelta \mu_{ki}.$$

Setzen wir

$$M\Phi = \overline{\Phi}, \quad M v = \overline{v}, \quad M S = \overline{S},$$

so geht die Gleichung über in

49₂) $$\varDelta \overline{\Phi} = \overline{v} \varDelta p - J \overline{S} \varDelta \vartheta + \sum\sum \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} \varDelta \mu_{ki}.$$

Dieses haben wir zu $\overline{\Phi}$ zu addiren, um das ganze thermodynamische Potential im neuen Zustande zu erhalten. Soll nun auch jetzt Gleichgewicht bestehen, so muss sein

50₁) $$\delta(\overline{\Phi} + \varDelta \overline{\Phi})_{p,\vartheta} = 0,$$

und da $\delta \overline{\Phi} = 0$ schon sein sollte, indem wir von einem Gleichgewichtszustande ausgegangen sind, so haben wir

50₂) $$\delta(\varDelta \overline{\Phi})_{p,\vartheta} = 0,$$

also

$$\delta(\varDelta \overline{\Phi})_{p,\vartheta} = 0 = \delta \overline{v} \varDelta p - J \delta \overline{S} \varDelta \vartheta + \sum\sum \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} \delta(\varDelta \mu_{ki})$$
$$+ \sum\sum \delta\left(\frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}}\right) \varDelta \mu_{ki}.$$

Da die Operationen δ und $\varDelta$ unabhängig von einander sind, so giebt das dritte Glied auch $\sum\sum \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} \varDelta \delta(\mu_{ki})$. Nun ist

51) $$\frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial \mu_{ki}} = \frac{\partial \Phi'_k}{\partial \mu_{ki}}$$

und da wir nach 26) haben für irgend einen Index α

$$\frac{\partial \Phi'_1}{\partial \mu_{1\alpha}} = \frac{\partial \Phi'_2}{\partial \mu_{2\alpha}} = \cdots = \frac{\partial \Phi'_k}{\partial \mu_{k\alpha}},$$

eine der vorstehenden Grössen mit (α_i) bezeichnen,

$$52)\qquad \sum\sum \frac{\partial \overline{\Phi}_1}{\partial \mu_{ki}} \Delta\,\delta(\mu_{ki}) = (\alpha_1)\,\Sigma\,\Delta(\delta\,\mu_{1i}) + (\alpha_2)\,\Sigma\,\Delta(\delta\,\mu_{2i})$$

$$+\cdots(\alpha_i)\,\Sigma\,\Delta(\delta\,\mu_{ki}) = (\alpha_1)\,\Delta(\delta\,\mu_1) + (\alpha_2)\,\Delta(\delta\,\mu_2) + \cdots + (\alpha_i)\,\Delta(\delta\,\mu_i).$$

Es ist aber

$$\delta\,\mu_1 = \delta\,\mu_2 = \cdots = \delta\,\mu_i = 0.$$

Die erste Doppelsumme verschwindet hiernach und es bleibt als Gleichgewichtsbedingung

$$53_1)\qquad 0 = \delta\,\bar{v}\,\Delta p - J\,\delta\,\overline{S}\,\Delta\,\vartheta + \sum\sum \delta\left(\frac{\partial\,\overline{\Phi}}{\partial\,\mu_{ki}}\right)\Delta\,\mu_{ki}.$$

Sei noch die bei der virtuellen Zustandsänderung dem System zugeführte Wärmemenge $\delta\,\overline{Q}$, so haben wir wegen

$$\delta\,\overline{Q} = \vartheta\,\delta\,\overline{S}$$

auch

$$53_2)\qquad 0 = \delta\,\bar{v}\,\Delta p - J\,\frac{\delta\,\overline{Q}}{\vartheta}\,\Delta\,\vartheta + \sum\sum \delta\left(\frac{\partial\,\overline{\Phi}}{\partial\,\mu_{ki}}\right)\Delta\,\mu_{ki}.$$

Dabei ist zu beachten, dass die virtuelle Zustandsänderung, welche $\delta\,\overline{S}$ ergab, für constante p und ϑ galt, also isopiestisch und isothermisch war. Die durch Δ bezeichneten Variationen können ganz willkürliche sein, u. a. brauchen dabei die auf die unabhängigen Bestandtheile sich beziehenden solchen Variationen nicht zu verschwinden. Es können also neue Massen zugeführt und entfernt werden.

Die Variationen Δ sollen nun wirkliche Aenderungen darstellen, wir bekommen dann

$$54)\qquad \frac{d\,p}{d\,\vartheta} = \frac{J\,\delta\,\overline{Q}}{\vartheta\,\delta\,\bar{v}} - \frac{1}{d\,\vartheta}\sum\sum \delta\left(\frac{\partial\,\overline{\Phi}}{\partial\,\mu_{ki}}\right) d\,\mu_{ki}\,\frac{1}{\delta\,\bar{v}},$$

offenbar eine Beziehung für das Verhältniss der Druckänderung zu der Temperaturänderung bei dem Uebergange aus einem Gleichgewichtszustande zu einem anderen, und $\delta\,\overline{Q}$ und $\delta\,\bar{v}$ sind zusammengehörige virtuelle Aenderungen des Wärmeinhaltes bezw. des specifischen Volumens bei isopiestischer-isothermischer Zustandsänderung. Ebenso sind die $\delta\left(\frac{\partial\,\overline{\Phi}}{\partial\,\mu_{ki}}\right)$ virtuelle isothermisch-isopiestische Variationen, welche ihre Entstehung Aenderungen der inneren Beschaffenheit der Phasen verdanken. Der einfachste Fall ist der, dass alle Phasen des Systems bei diesem Uebergange aus einem Gleichgewichtszustande in einen anderen ihre Beschaffenheit beibehalten, das bedeutet, dass die $\frac{\partial\,\overline{\Phi}}{\partial\,\mu_{ki}}$ eben keine Variationen erfahren. Alsdann bleibt

$$55)\qquad \frac{d\,p}{d\,\vartheta} = J\,\frac{\partial\,\overline{Q}}{\vartheta\,\partial\,\bar{v}}.$$

Das ist die Grundgleichung für alle Umwandlungsverhältnisse, etwa für den Uebergang aus einem Aggregatzustande in einen anderen oder aus einer Modification in eine andere. Ist zum Beispiel eine Phase eine Flüssigkeit, die zweite deren Dampf, und verdampft die Menge m der Flüssigkeit, so ist $\delta \bar{v} = (v_1 - v_2) m$, und $\delta \bar{Q} = rm$. Das giebt die Gleichung für die Verdampfungswärme. Ist $\delta \bar{v} = (v_2 - v_3) m$, $\delta \bar{Q} = lm$, so resultirt die Gleichung für die Schmelzwärme, ähnlich die für die Sublimationswärme oder die für die Umwandlungswärme. Ueberhaupt haben wir, so oft ein Stoff in zwei Phasen existirt, für die Umwandlungswärme der einen Phase in die andere

56) $$J r = \vartheta (v' - v'') \frac{dp}{d\vartheta},$$

woselbst v' das specifische Volumen der einen, v'' das der anderen Phase bedeutet. ϑ ist die Umwandlungstemperatur (Verdampfs-, Schmelz-, Sublimations-, Dissociations- u. s. f. Temperatur), p der Umwandlungsdruck, und es hängt zufolge der entsprechenden Beziehung

57) $$\Phi' = \Phi''$$

der Umwandlungsdruck allein von der Umwandlungstemperatur ab, so auch bei Dissociationsvorgängen, wie in dem Seite 301 behandelten Beispiel der Zersetzung von Salmiak (NH_4Cl) in Ammoniakdampf (NH_3) und Salzsäure (HCl).

Die Ableitung ist wesentlich die von Planck gegebene.

Andere Beispiele werden wir später kennen lernen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes haben wir noch die vorstehenden Betrachtungen nach mehreren Richtungen hin zu verallgemeinern.

Es beruhen diese Betrachtungen auf der Annahme, dass eine Anzahl von Phasen vorhanden sind, welche gewisse Veränderungen durchmachen können. Die Veränderungen mögen innerhalb jeder Phase und von Phase zu Phase geschehen. Offenbar ist vorausgesetzt, dass die Zahl der Phasen vor und nach den Veränderungen dieselbe ist, es sollen also keine Phasen verschwinden und keine entstehen. Das erstere kommt nicht in Betracht, da, wenn Phasen verschwinden, das auf sie sich beziehende Glied der Gleichgewichtsbedingung überhaupt herausfällt. Das zweite aber scheint Bedeutung zu haben. Nun handelt es sich immer um unendlich kleine Veränderungen, also, wenn neue Phasen entstehen, um unendlich kleine solche Phasen (von unendlich geringer Substanzmenge). Beschränken wir unsere Betrachtungen auf endliche Phasen, so können diese unendlich kleinen neuen Phasen — falls sie nicht etwa auslösend, katalytisch, wirken — das Gleichgewicht der endlichen Phasen nicht stören; und Gleichgewicht überhaupt besteht, wenn die endlichen, ursprünglichen, Phasen für sich und die unendlich kleinen, neuen, Phasen wiederum für sich im Gleich-

gewicht sind. Willard Gibbs[1]), der diesen Fall eingehend untersucht, kommt im Wesentlichen zu dem nämlichen Ergebniss. Doch kann man den Fall überhaupt als in dem bereits behandelten enthalten ansehen, denn kennt man alle möglichen Reactionen, so vermag man in die Bedingungen die neu entstehenden Phasen von vornherein als Phasen überhaupt einzuführen und die Gleichungen schliessen diese mit ein. Ein anderes Mittel würde nach Willard Gibbs darin bestehen, dass man für die neuen Phasen solche Phasen fingirt, welche bei Beginn des Vorganges in leeren Räumen bestehen, die sich während des Vorganges füllen. Wenn die neu entstehenden Phasen katalytische Wirkungen ausüben, kann höchstens ein labiles Gleichgewicht bestehen.

Die zweite Verallgemeinerung betrifft die Annahme, dass das Gesammtvolumen keiner möglichen Veränderung unterliegen soll. Diese Bedingung ist, wenn Gase zu den Phasen gehören, an sich unerlässlich; bei festen Körpern und Flüssigkeiten kann sie von selbst als hinreichend erfüllt angesehen werden. Ist nun das System nicht in einem Gefäss eingeschlossen, so muss das Volumen durch besondere Kräfte erhalten werden, deren Energie in die Gleichgewichtsbedingung einzuführen sein würde. An dieser Bedingung selbst aber ändert das nichts.

Ferner ist der Fall denkbar, dass das System durch ein Diaphragma oder durch mehrere Diaphragmen zertheilt ist, durch welche hindurch gleichwohl Reactionen vor sich gehen können. In diesem Falle braucht der Druck nicht im ganzen System gleichen Werth zu haben. Die Bedingung

58) $$\Sigma p_k \delta v'_k = 0$$

zerfällt vielmehr in so viele Einzelbedingungen, als durch Diaphragmen getrennte Theile vorhanden sind. Haben wir a Diaphragmen, also $a + 1$ Abtheilungen, so giebt diese Bedingung auch $a + 1$ Gleichungen, deren jede aussagt,

> dass innerhalb einer Abtheilung der Druck überall gleich sein muss, von Abtheilung zu Abtheilung kann er sich plötzlich ändern.

Ausserdem ist das thermodynamische Potential nur für diejenigen Phasen gleich, welche durch das Diaphragma hindurch mit einander in Communication zu treten vermögen. Ist eine Communication nicht möglich, so können diese Potentiale selbst dann verschieden sein, wenn Reactionen zwischen den betreffenden Stoffen an sich geschehen könnten. Die Angaben über die Durchlässigkeit der Diaphragmen vervollständigen dann die Beziehungen, deren man zur Berechnung der einzelnen Grössen bedarf. Offenbar hat dieser Fall Bedeutung für den Vorgang der Osmose und wir werden ihm später begegnen.

---

[1]) Thermodynamische Studien. Uebersetzt von Ostwald, S. 84 ff.

Sodann haben wir von Kräften, welche auf das Innere der Substanzen wirken, abgesehen. Es sei nun die potentielle Energie solcher Kräfte auf eine Masseneinheit an irgend einer Stelle des Systems P, auf die Masse dm bezogen ist sie dann $P\,dm$, und auf das ganze System bezogen, hat sie den Werth $\iiint P\,dm$. Demnach ist zu der rechten Seite der allgemeinen Gleichung 3_4) noch die Variation $\delta \iiint P\,dm$ zu addiren, und zwar für jede Phase, so dass die allgemeine Gleichung übergeht in

$$59_1)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\delta S_k' - \Sigma p_k\delta v_k' + \Sigma\Phi_k\delta M_k + \sum\delta\iiint P_k\,dm_k$$

oder da

$$\delta v_k' = \delta\iiint dv_k', \quad \delta M_k = \delta\iiint dm_k$$

ist

$$59_2)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\delta S_k' - \sum p_k\delta\iiint dv_k' + \sum\Phi_k\delta\iiint dm_k + \sum\delta\iiint P_k\,dm_k.$$

Da wir es hier mit umkehrbaren Processen zu thun haben, dürfen die Variationen und Integrationen vertauscht werden. Wir haben also auch

$$59_3)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\delta S_k' - \sum p_k\iiint\delta(dv_k') + \sum\Phi_k\iiint\delta(dm_k) + \sum\iiint dm_k\,\delta P_k + \sum\iiint P_k\,\delta(dm_k).$$

In dieser Gleichung haben wir noch die Φ_k und p_k unter die Integralzeichen zu bringen, weil diese Grössen noch innerhalb jeder Phase variabel sein könnten, also

$$60)\quad \delta(MU) = J\Sigma\vartheta_k\delta S_k' - \sum\iiint p_k\delta(dv_k') + \sum\iiint\Phi_k\delta(dm_k) + \sum\iiint dm_k\,\delta P_k + \sum\iiint P_k\,\delta(dm_k).$$

Soll nun diese Variation unter Einhaltung der Bedingung $\delta S = 0$ verschwinden, so muss auch jetzt

$$61)\quad \vartheta_1 = \vartheta_2 = \cdots = \vartheta_k$$

sein, die Temperatur also in allen Theilen den nämlichen Werth besitzen. Ferner müssen wir haben

$$62)\quad \sum\left[-\iiint p_k\delta(dv_k') + \iiint dm_k\,\delta P_k\right] = 0,$$

$$63)\quad \sum\left[\iiint(\Phi_k + P_k)\,\delta(dm_k)\right] = 0.$$

Die erste dieser beiden Beziehungen giebt die bekannten gewöhnlichen Gleichungen für mechanisches Gleichgewicht, von denen die Gleichungen $p_1 = p_2 = \cdots = p_k$ nur ein besonderer Fall sind. Die zweite kann

nur bestehen, wenn innerhalb jeder Gruppe von Körpern, die nur unter sich Stoffe austauschen, für welche also

64) $$\sum \iiint \delta(dm) = 0$$

ist, die Grösse

65) $$\Phi_k + P_k = Const.$$

ist. Constant in jeder Gruppe ist also dann nicht mehr das thermodynamische Potential, sondern dieses vermehrt um die potentielle Energie der die Substanzen angreifenden Kräfte. Aber freilich muss hier der Begriff der Gruppe noch etwas eingeschränkt werden, denn da P eine von vornherein gegebene Function der Coordinaten ist, so besagt die Bedingung $\Phi_k + P_k = Const.$, dass Gleichgewicht nur vorhanden sein kann, wenn die Substanzen in Niveauflächen mit Bezug auf das Gesammtpotential $\Phi_k + P_k$ angeordnet sind, also auch nur, wenn Stoffaustauschungen lediglich entlang den Niveauflächen stattzufinden vermögen, nicht quer zu ihnen.

Sei zum Beispiel nur eine Phase vorhanden, die überall gleiche Zusammensetzung hat und der Wirkung der Schwerkraft unterworfen ist, so ist $P = gz$, woselbst g die Beschleunigungsconstante ist und z die Höhe eines Stofftheils über irgend einer Horizontalebene bedeutet. Die allgemeine Bedingung besagt dann, dass für jeden Bestandtheil der Phase überall das Gesammtpotential constant ist. Da für jede Horizontalschicht z constant ist, so folgt, dass, wenn Gleichgewicht besteht, das thermodynamische Potential jedes Bestandtheils in horizontaler Richtung überall denselben Werth hat, in verticaler dagegen mit wachsender Höhe proportional der Höhe sich gleichmässig ändert.

Den Fall einer Phase wollen wir, wegen seiner Wichtigkeit für das folgende, noch genauer verfolgen.

Es bestehe die Phase aus den Theilen $m_1, m_2, \ldots, m_n$. Wir haben

66) $$\delta \Sigma m = 0.$$

Diese Theile seien so gewählt, dass sie alle unabhängig von einander sind. Also sie sollen gegen einander in keinen Massenaustausch treten, dann ist auch

67) $$\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m_3 = \cdots = \delta m_n = 0.$$

Ferner sei die Phase überall gleich zusammengesetzt, nennt man dm ein Massenelement der Phase, so wäre hiernach

68) $$dm = dm_1 + dm_2 + \cdots + dm_n.$$

Indem man setzt

69) $$\mu_1 = \frac{dm_1}{dm}, \ \mu_2 = \frac{dm_2}{dm}, \ \ldots, \ \mu_n = \frac{dm_n}{dm},$$

wird

$$\mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_n = 1$$

und

70) $m_1 = \iiint \mu_1 \, dm, \quad m_2 = \iiint \mu_2 \, dm, \quad \ldots, \quad m_n = \iiint \mu_n \, dm,$

somit auch

71) $\delta \iiint \mu_1 \, dm = 0, \quad \delta \iiint \mu_2 \, dm = 0, \quad \ldots, \quad \delta \iiint \mu_n \, dm = 0.$

Wir haben nun die Gleichgewichtsbedingung nach Gleichung 72) auf S. 89 von Bd. I

72) $$\delta F' + \delta W' = 0, \quad \delta \vartheta = 0,$$

woselbst die Accente bedeuten, dass die Grössen sich auf die **ganze** Phase beziehen, und es sind diese Grössen $\delta W'$ und $\delta F'$ zu ermitteln.

Ist p der Druck an den einzelnen Stellen der Oberfläche der Phase, bezogen auf Flächeneinheit, $P\,dm$ die potentielle Energie äusserer Kräfte auf ein Massenelement dm, so haben wir in der üblichen Bezeichnungsweise

73) $$\delta W' = -\iint p \left[\cos(p,x)\,\delta x + \cos(p,y)\,\delta y + \cos(p,z)\,\delta z\right] ds + \delta \iiint P \, dm,$$

woselbst ds ein Flächenelement der Oberfläche der Phase ist. Darin ist noch

$7 4_1$) $$\delta \iiint P\,dm = \iiint dv\,\delta(\varrho P) + \iiint P\varrho\,\delta(dv).$$

Im ersten dreifachen Integral ist zu beachten, dass ϱ einmal als Function von x, y, z variirt, sodann aber auch als abhängig von den Massenveränderungen; nennen wir die erste Variation $\delta''\varrho$, die zweite $\delta'\varrho$, so wird also

$$\delta\varrho = \delta'\varrho + \delta''\varrho.$$

P variirt nur als Function von x, y, z, seine Variation wäre also mit $\delta'' P$ zu bezeichnen. Demnach wird dieses erste Integral

$$\iiint dv\,\delta(\varrho P) = \iiint dv\,P\delta'\varrho + \iiint dv\,\delta''(\varrho P)$$

und es bleibt

74_2) $$\delta \iiint P\,dm = \iiint dv\,\delta''(\varrho P) + \iiint dv\,P\delta'\varrho + \iiint P\varrho\,\delta(dv).$$

Hierin ist nun

$$\iiint dv\,\delta''(\varrho P) = \iiint dv \left(\frac{\partial \varrho P}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \varrho P}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \varrho P}{\partial z}\delta z\right),$$

also in bekannter Reduction durch partielle Integration, indem mit n die Richtung der nach dem Innern der Substanz an das Oberflächenelement ds gezogenen Normale bezeichnet wird,

$$\iiint dv\,\delta''(\varrho P) = -\iint P\varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint P\varrho\left(\frac{\partial\,\delta x}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta y}{\partial y} + \frac{\partial\,\delta z}{\partial z}\right) dx\,dy\,dz.$$

Der Factor von $P\varrho$ im zweiten Integral ist nichts anderes als $\delta(dv)$, also hebt sich dieses Integral auf gegen das dritte Integral im Ausdruck 74_2), und es bleibt

74_3)
$$\delta\iiint P\,dm = -\iint P\varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds + \iiint P\,dv\,\delta'\varrho.$$

Der Druck p soll nun, wie das für ein Gleichgewicht erforderlich ist, senkrecht zur Oberfläche gerichtet sein, p hat dann die Richtung von n, es wird aber nunmehr

75)
$$\delta W' = -\iint (P\varrho + p)\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds + \iiint P\,dv\,\delta'\varrho.$$

In gleicher Weise haben wir

76)
$$\delta F' = \delta\iiint F\,dm = \iiint dv\,\delta(\varrho F) + \iiint \varrho F\,\delta(dv).$$

Das zweite Integral rechter Hand giebt

77_1)
$$\iiint \varrho F\,\delta(dv) = \iiint \varrho F\left(\frac{\partial\,\delta x}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta y}{\partial y} + \frac{\partial\,\delta z}{\partial z}\right) dx\,dy\,dz$$
$$= -\iint \varrho F\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial z}\,\delta z\right) dv.$$

Andererseits ist das erste Integral in der früheren Bezeichungsweise, indem ϱ und die μ als Variabele angesehen werden:

77_2)
$$\iiint dv\,\delta(\varrho F) = \iiint dv\left(\frac{\partial(\varrho F)}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial z}\,\delta z\right)$$
$$+ \iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\,\delta'\varrho + \sum\iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_a}\,\delta\mu_a,$$

somit

77_3)
$$\delta F' = -\iint \varrho F\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$+ \iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\,\delta'\varrho + \sum\iiint dv\,\frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_a}\,\delta\mu_a,$$

die Summe bezogen auf alle Bestandtheile. Die Gleichgewichtsbedingung giebt hiernach

78) $$0 = -\iint (\varrho P + \varrho F + p)[\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y + \cos(n,z)\delta z]\,ds$$
$$+ \iiint \left(P + \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \varrho}\right)\delta'\varrho\, dv + \sum \iiint dv\, \frac{\partial(\varrho F)}{\partial \mu_\alpha}\,\delta\mu_\alpha.$$

Nun haben wir noch die Bedingungsgleichungen zu beachten. Es ist beispielsweise

79) $$\delta\iiint dm = \delta\iiint \varrho\, dv = \iiint dv\,\delta\varrho + \iiint \varrho\,\delta(dv) = 0.$$

Das zweite Integral giebt

$$\iiint \varrho\,\delta(dv) = \iiint \varrho\left(\frac{\partial\delta x}{\partial x} + \frac{\partial\delta y}{\partial y} + \frac{\partial\delta z}{\partial z}\right) dx\,dy\,dz$$
$$= -\iint \varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial\varrho}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial\varrho}{\partial z}\,\delta z\right) dv.$$

Wieder ist zu beachten, dass ϱ variirt, einmal als Function von x, y, z, dann aber auch, weil es von den Bestandtheilen abhängt. Die erste Variation ist gleich $\frac{\partial\varrho}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial\varrho}{\partial y}\,\delta y + \frac{\partial\varrho}{\partial z}\,\delta z$. Diese hebt sich im $\iiint dv\,\delta\varrho$ gegen das zweite Glied des $\iiint \varrho\,\delta(dv)$ auf. Nennen wir die zweite Variation $\delta'\varrho$, so wird also

$$\iiint \delta(dm) + \iint \varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint dv\,\delta'\varrho = 0$$

und ähnlich für einen Bestandtheil m_α

80) $$\iiint \delta(dm_\alpha) + \iint \varrho_\alpha[\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint dv\,\delta'\varrho_\alpha = 0,\quad \alpha = 1, 2, \ldots, n.$$

Nun ist

81) $$\mu_\alpha = \frac{dm_\alpha}{dm} = \frac{\varrho_\alpha}{\varrho},\quad \text{also } \varrho_\alpha = \varrho\,\mu_\alpha.$$

Die Bedingungsgleichungen geben also allgemein

82) $$\iiint \delta(dm_\alpha) + \iint \mu_\alpha\,\varrho\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$-\iiint \mu_\alpha\,dv\,\delta'\varrho - \iiint \delta\mu_\alpha\,dm = 0,\ \alpha = 0, 1, 2, \ldots, n;\ \mu_0 = 1.$$

Indem wir nun nach der Lagrange'schen Methode verfahren, erhalten wir unter Benutzung von unbestimmten Factoren $a_1, a_2, \ldots, a_n$ aus 78_1) und diesen Bedingungen 81)

83) $$0 = -\iint (\varrho P + \varrho F + p + a_0\varrho + a_1\mu_1\varrho + a_2\mu_2\varrho + \cdots + a_n\mu_n\varrho)\,[\cos(n,x)\,\delta x + \cos(n,y)\,\delta y + \cos(n,z)\,\delta z]\,ds$$
$$+\iiint\left(P + F + \varrho\frac{\partial F}{\partial\varrho} + a_0 + a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \cdots + a_n\mu_n\right)\delta'\varrho\,dv$$
$$+\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n}\iiint\left(\frac{\partial F}{\partial\mu_\alpha} + a_\alpha\right)\delta\mu_\alpha\,dm.$$

Hieraus ergiebt sich, dass man haben muss

84) $$\varrho P + \varrho F + p + \varrho(a_0 + a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \cdots + a_n\mu_n) = 0$$

in allen Punkten der Oberfläche;

85) $$P + F + \varrho\frac{\partial F}{\partial\varrho} + a_0 + a_1\mu_1 + a_2\mu_2 + \cdots + a_n\mu_n = 0$$

in allen Punkten der Masse;

86) $$\frac{\partial F}{\partial\mu_\alpha} + a_\alpha = F_0, \qquad \alpha = 1, 2, 3, \ldots, n$$

für alle Bestandtheile, wobei F_0 von den μ unabhängig ist.

Diese Gleichungen sind von Duhem abgeleitet [1]).

Da die Gleichung unter 85) an der Oberfläche in die Gleichung 84) übergehen muss, sollte dort sein

$$p = \varrho^2\frac{\partial F}{\partial\varrho} = -\frac{\partial F}{\partial v}$$

die bekannte Gleichung. Es lässt sich erweisen, dass diese Beziehung überall gilt. Zunächst ist nach den Regeln der Hydrostatik, da zum Gleichgewicht auch gehört, dass keine Bewegungen in dem Körper stattfinden,

87) $$dp = -\varrho\,dP.$$

Bilden wir dP nach Gleichung 85), so wird

88) $$dP = -dF - d\left(\varrho\frac{\partial F}{\partial\varrho}\right) - (a_1 d\mu_1 + a_2 d\mu_2 + \cdots + a_n d\mu_n).$$

Die n Gleichungen unter 86) geben aber

$$\sum\left(\frac{\partial F}{\partial\mu_\alpha} + a_\alpha\right)d\mu_\alpha - \Sigma F_0\,d\mu_\alpha = 0,$$

das heisst, weil F_0 von den μ nicht abhängt und $\Sigma\,d\mu_\alpha = 0$ ist

89) $$\Sigma a_\alpha d\mu_\alpha = -\sum\frac{\partial F}{\partial\mu_\alpha}d\mu_\alpha,$$

1) l. c., S. 25 ff.

also

$$\varrho\, d P = - \varrho\, d F - \varrho\, d\left(\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) + \varrho \sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} d\mu_\alpha,$$

und da wir haben

$$d F = \frac{\partial F}{\partial \varrho} d\varrho + \sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} d\mu_\alpha,$$

so wird

$$\varrho\, d P = - \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} d\varrho - \varrho\, d\left(\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) = - \left[\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} + \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right)\right] d\varrho$$

$$- \varrho \sum \frac{\partial}{\partial \mu_\alpha}\left(\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) d\mu_\alpha.$$

Das letzte Glied ist wegen 89) gleich Null, weil die a_α nicht variabel sind mit ϱ, also bleiben nur die beiden ersten Glieder stehen und diese geben

90) $$\varrho\, d P = - \frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\varrho^2 \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) d\varrho,$$

woraus nach 87) folgt

$$p = + \varrho^2 \frac{\partial F}{\partial \varrho} = - \frac{\partial F}{\partial v}.$$

Herr Duhem beweist noch, dass die Grösse F_0 aus den Gleichungen 86) eliminirt werden kann. Multiplicirt man diese Gleichungen der Reihe nach mit $\mu_1, \mu_2, \ldots \mu_n$ und addirt sie, so folgt

$91_1)$ $$\sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} \mu_\alpha + \Sigma a_\alpha \mu_\alpha = F_0 \Sigma \mu_\alpha = F_0,$$

oder nach 85)

$91_2)$ $$F_0 = \sum \frac{\partial F}{\partial \mu_\alpha} \mu_\alpha - a_0 - P - F - \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho}.$$

Setzt man jetzt

92) $$\left\{\begin{array}{l} a_0 + a_1 = b_1, \\ a_0 + a_2 = b_2, \\ \vdots \quad\ \vdots \quad\ \vdots \\ a_0 + a_n = b_n, \end{array}\right.$$

und beachtet, dass $\varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} = \frac{p}{\varrho}$ ist, so geben die Gleichungen 86)

93) $$\left\{\begin{array}{l} \frac{p}{\varrho} + P + F + b_1 + (1 - \mu_1) \frac{\partial F}{\partial \mu_1} - \mu_2 \frac{\partial F}{\partial \mu_2} - \cdots - \mu_n \frac{\partial F}{\partial \mu_n} = 0, \\ \frac{p}{\varrho} + P + F + b_2 - \mu_1 \frac{\partial F}{\partial \mu_1} + (1 - \mu_2) \frac{\partial F}{\partial \mu_2} - \cdots - \mu_n \frac{\partial F}{\partial \mu_n} = 0, \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \quad \vdots \\ \frac{p}{\varrho} + P + F + b_2 - \mu_1 \frac{\partial F}{\partial \mu_1} - \mu_2 \frac{\partial F}{\partial \mu_2} - \cdots + (1 - \mu_n) \frac{\partial F}{\partial \mu_n} = 0. \end{array}\right.$$

Uebrigens geht wegen $\Sigma \mu_a = 1$ die Gleichung 85) auch über in

$$94_1)\qquad \varrho \frac{\partial F}{\partial \varrho} + P + F + b_1 \mu_1 + b_2 \mu_2 + \cdots + b_n \mu_n = 0$$

und entsprechend die Gleichung 84) in

$$95)\qquad \frac{p}{\varrho} + P + F + b_1 \mu_1 + b_2 \mu_2 + \cdots + b_n \mu_n = 0.$$

Die Grösse $\frac{p}{\varrho} + P + F$ ist die Summe des thermodynamischen Potentials und des Kräftepotentials bezogen auf Masseneinheit. Ich bezeichne dieses Gesammtpotential mit Ψ, setze also

$$96)\qquad \Psi = \Phi + P,$$

so dass ist

$$94_2)\qquad \Psi + \Sigma b_a \mu_a = 0.$$

Das Gesammtpotential der Phase ist

$$97)\qquad \Psi' = \iiint \varrho \Psi d v.$$

Wir bilden die erste Variation davon und bekommen genau so wie bei der Berechnung der Variation von $F' = \iiint \varrho F d v$

$$98_1)\quad \delta \Psi' = -\iiint \varrho \Psi [\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y + \cos(n,z)\delta z] d s + \iiint \left(\Psi + \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \varrho}\right) d v \delta' \varrho + \sum \iiint \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_a} \delta \mu_a d v.$$

Hierin ist noch

$$\Psi + \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \varrho} = \frac{p}{\varrho} + P + F + \varrho\left(-\frac{1}{\varrho^2} p + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} + \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right)$$

$$= \frac{p}{\varrho} + P + F + \frac{\partial p}{\partial \varrho} = P + \frac{\partial}{\partial \varrho}(\varrho F) + \frac{\partial p}{\partial \varrho} = \Psi + \frac{\partial p}{\partial \varrho}.$$

Somit wird für den Fall constanten Druckes

$$98_2)\quad \delta \Psi' = -\iint \varrho \Psi [\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y + \cos(n,z)\delta z] d s + \iiint \left(\Psi + \frac{\partial p}{\partial \varrho}\right) d v \delta' \varrho + \sum \iiint \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_a} \delta \mu_a d v,$$

oder auch

$$98_3)\quad \delta \Psi' = -\iint \varrho \left(\frac{p}{\varrho} + P + F\right) [\cos(n,x)\delta x + \cos(n,y)\delta y + \cos(n,z)\delta z] d s + \iiint \left(\frac{p}{\varrho} + P + F + \frac{\partial p}{\partial \varrho}\right)\delta' \varrho d v + \sum \iiint \varrho \frac{\partial F}{\partial \mu_a} \delta \mu_a d v + \sum \iiint \frac{\partial p}{\partial \mu_a} \delta \mu_a d v.$$

Wenn Gleichgewicht stattfindet, sind alle Glieder Null, mit Ausnahme des mit $\frac{\partial p}{\partial \varrho}$ multiplicirten Gliedes, und es bleibt

99) $$\delta \Psi' = \iiint \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \delta \varrho + \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_a} \delta \mu_a \right) d v = \iiint \delta^0 p \, d v,$$

woselbst $\delta^0 p$ bedeutet die Variation von p als Function von ϱ und allen μ, nicht von x, y, z.

Hiernach kann $\delta \Psi'$ nur dann Null sein, wenn der Druck p von ϱ und den μ nicht abhängt, das heisst, wenn es sich überhaupt um einen ein für alle Mal gegebenen Druck handelt, wobei dann freilich das Volumen der Phase muss variabel sein können. Alsdann wird aber ein Gleichgewicht bei Gasen gar nicht, bei Flüssigkeiten und festen Körpern nur unvollkommen bestehen.

In diesem Falle hätten wir identisch

100) $$\delta \Psi' = 0.$$

Sonst bleibt 99) bestehen. Beachten wir die Definition für Ψ', so folgt daraus im Gleichgewicht

$$\delta \Phi' = \iiint \delta^0 p \, d v - \delta \iiint P \varrho \, d v$$
$$= \iiint (\delta^0 p - \varrho \, \delta P) \, d v - \iiint P \delta \varrho \, d v - \iiint P \varrho \, \delta (d v).$$

Nennen wir δp die vollständige Variation von p, und $\delta_1 p$ die als Function von x, y, z, so ist

$$\delta p = \delta_1 p + \delta^0 p,$$

also

$$\delta^0 p = \delta p - \delta_1 p.$$

Es ist aber nach bekannten Principien $\delta_1 p = - \varrho \, \delta P$, somit bleibt

$$\delta \Phi' = \iiint \delta p \, d v - \iiint P \delta (d m),$$

oder

101) $$\iiint (\Phi + P) \, \delta (d m) = \iiint \left(\frac{\delta p}{\varrho} - \delta \Phi \right) d m.$$

Zerfällt nun die Phase in Einzeltheile von gleichbleibender Masse, so ist für jeden Theil

102) $$\Phi + P = Const.$$

Das ist die Gleichung, zu der Gibbs' Theorie unmittelbar führte (S. 315). Ausserdem haben wir

$10 3_1$) $$\iiint \left(\frac{\delta p}{\varrho} - \delta \Phi \right) d m = 0,$$

oder, da die Variationen für x, y, z für sich verschwinden müssen, in öfter benutzter Bezeichnungsweise

$$103_2)\quad \iiint\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} - \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho}\right)\delta\varrho\, dm + \iiint\left(\frac{\delta' p}{\varrho} - \delta'\Phi\right) dm = 0.$$

Da nun wegen $\frac{\partial F}{\partial \varrho} = \frac{p}{\varrho^2}$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varrho} = \left(-\frac{p}{\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} + \frac{\partial F}{\partial \varrho}\right) = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho}$$

ist, so fällt das erste Integral fort.

Ferner ist als Function der μ allein nach Gleichung 85)

$$104)\quad \Phi = -P - a_0 - \Sigma a_\alpha \mu_\alpha,$$

also, wenn die a nicht von ϱ abhängen,

$$\delta'\Phi = -\Sigma a_\alpha \delta\mu_\alpha$$

und hiernach

$$105)\quad \iiint\left(\frac{\delta' p}{\varrho} + \Sigma a_\alpha \delta\mu_\alpha\right) dm = 0.$$

Aber es ist nach der Definition

$$106)\quad \delta' p = \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_\alpha}\delta\mu_\alpha.$$

Somit ist, alles zusammen genommen,

$$107)\quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \mu_\alpha} = -a_\alpha,$$

$$108)\quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial \varrho} = \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho},$$

$$109)\quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial u} = \frac{\partial \Phi}{\partial u},\ u = x, y, z.$$

Diese Gleichungen gelten allgemein und bestimmen vollständig, wie p von allen Variabeln abhängen kann. Weiter gehe ich hier auf diesen Gegenstand nicht ein, wir werden ihm später nochmals begegnen.

Nun noch die letzte Verallgemeinerung. Diese bezieht sich auf die Berücksichtigung der Oberflächenspannungen. Neben diesen nehmen wir noch eine äussere Kraft in Rechnung. Die Darlegungen verdankt man abermals Willard Gibbs[1]). Nach Gleichung 50_2) auf Seite 68 dieses Bandes und der Gleichung 60) dieses Abschnitts haben wir, indem wir uns zunächst auf eine Phase beschränken,

[1]) l. c., S. 324 ff.

$$110)\quad 0 = J\iiint \vartheta\,\delta S - \iiint p\,\delta(dv) + \Sigma\iiint \Phi_\alpha\,\delta(dm_\alpha) + \iiint dm\,\delta P$$
$$+ \Sigma\iiint P_\alpha\,\delta(dm_\alpha) + J\iint \vartheta\,\delta S + \iint \sigma\,\delta(ds) + \Sigma\iint \Phi_\alpha\,\delta(dm_\alpha)$$
$$+ \iint dm\,\delta P + \Sigma\iint P_\alpha\,\delta(dm_\alpha).$$

Die dreifachen Integrale beziehen sich auf den ganzen Raum der Phase, die Doppelintegrale auf die Oberfläche der Phase.

Ferner sind dm, ds Massen- und Oberflächenelement der Substanz überhaupt. Die $dm_1, dm_2, \ldots, dm_k$ sind die Bestandtheile von dm im Innern der Substanz oder an der Oberfläche, also

$$dm = dm_1 + dm_2 + \cdots + dm_n.$$

σ bedeutet die Oberflächenspannung. Die Gleichgewichtsbedingung zerfällt in drei Gleichungen, nämlich

$$111)\quad \iiint \vartheta\,\delta S + \iint \vartheta\,\delta S = 0,$$

$$112)\quad -\iiint p\,\delta(dv) + \iint \sigma\,\delta(ds) + \iiint \delta P\,dm + \iint \delta P\,dm = 0,$$

$$113)\quad \Sigma\iiint (\Phi_\alpha + P_\alpha)\,\delta(dm_\alpha) + \Sigma\iint (\Phi_\alpha + P_\alpha)\,\delta(dm_\alpha) = 0,$$

wobei zugleich

$$114)\quad \delta\iiint S + \delta\iint S = 0$$

sein soll. Hieraus folgt wieder $\vartheta = constans$. Die Temperatur muss überall gleich sein, wodurch die Gleichung 111) erfüllt ist. Die Gleichung 112) ist die des mechanischen Gleichgewichts unter Berücksichtigung der Capillaritätserscheinungen. Die 113) ist die des „chemischen" Gleichgewichts, besser des Massengleichgewichts. Die letzte Gleichung lehrt, dass das chemische Gleichgewicht auch von den Verhältnissen an der Oberfläche abhängt, und in dieser Erkenntniss besteht einstweilen noch der Hauptwerth dieser Gibbs'schen Theorie. Indessen hat neuerdings Ostwald[1]) gezeigt, dass man die Theorie auch quantitativ prüfen kann, worauf später einzugehen ist.

Für unmittelbare Ausführung von Berechnungen ist es oft bequemer und zweckdienlicher, statt der Massen der Phasen die Molekelzahlen einzuführen. Ich nehme den einfachen Fall, dass das Gleichgewicht nur vom thermodynamischen Potential $M\Phi$ abhängt. In den k Phasen seien i unabhängige Stoffe enthalten, alle in jeder Phase oder nur einzelne. Die Massen dieser Stoffe seien $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_i$. Die Zahl der Molekeln dieser Stoffe in den einzelnen Phasen nenne ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 34, S. 495 ff.

$$\begin{array}{cccc} N_{11}, & N_{12}, & \ldots, & N_{1i}, \\ N_{21}, & N_{22}, & \ldots, & N_{2i}, \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ N_{k1}, & N_{k2}, & \ldots, & N_{ki}, \end{array}$$

die Molekulargewichte $m_1, m_2, \ldots, m_i$, so haben wir für eines der M

115$_1$) $$M_a = m_1 N_{a1} + m_2 N_{a2} + \cdots + m_i N_{ai}.$$

Setzen wir

116) $$\frac{m_2}{m_1}\frac{N_{a2}}{N_{a1}} = x_{a2}, \ \frac{m_3}{m_1}\frac{N_{a3}}{N_{a1}} = x_{a3}, \ldots, \frac{m_i}{m_1}\frac{N_{ai}}{N_{a1}} = x_{ai},$$

so wird auch

115$_2$) $$M_a = m_1 N_{a1} (1 + x_{a2} + x_{a3} + \cdots + x_{ai}).$$

Die x geben die Beträge an, welche von den Stoffen im Verhältniss zu einer Molekel des ersten Stoffes in der betreffenden Phase enthalten sind. Schreibt man nunmehr für N_{a1} einfacher N_a, so wird

117) $$\begin{cases} M_1 = m_1 N_1 (1 + x_{12} + x_{13} + \cdots + x_{1i}), \\ M_2 = m_1 N_2 (1 + x_{22} + x_{23} + \cdots + x_{2i}), \\ \vdots \\ M_k = m_1 N_k (1 + x_{k2} + x_{k3} + \cdots + x_{ki}), \end{cases}$$

und zugleich

118) $$\begin{cases} \mu_1 = m_1 (N_1 + N_2 + \cdots + N_k), \\ \mu_2 = m_1 (N_1 x_{12} + N_2 x_{22} + \cdots + N_k x_{k2}), \\ \mu_3 = m_1 (N_1 x_{13} + N_2 x_{23} + \cdots + N_k x_{k3}), \\ \vdots \\ \mu_i = m_1 (N_1 x_{1i} + N_2 x_{2i} + \cdots + N_k x_{ki}). \end{cases}$$

Es seien jetzt die thermodynamischen Potentiale, welche zu den $\frac{M_a}{m_1 N_a}$ gehören, $\Phi_1', \Phi_2', \ldots, \Phi_k'$, so haben wir für das gesammte Potential

119) $$M\Phi = m_1 (N_1 \Phi_1' + N_2 \Phi_2' + \cdots + N_k \Phi_k').$$

Die Φ_a' sind Functionen, ausser von Druck und Temperatur, auch von den $x_{a2}, x_{a3}, \ldots, x_{ai}$. Hiernach ist im Gleichgewicht

$$120)\quad \begin{aligned} 0 = {} & \Phi_1'\,\delta N_1 + \Phi_2'\,\delta N_2 + \cdots + \Phi_k'\,\delta N_k \\ & + N_1 \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{12}}\,\delta x_{12} + N_1 \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{13}}\,\delta x_{13} + \cdots + N_1 \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{1i}}\,\delta x_{1i} \\ & + N_2 \frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{22}}\,\delta x_{22} + N_2 \frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{23}}\,\delta x_{23} + \cdots + N_2 \frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{2i}}\,\delta x_{2i} \\ & \quad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ & + N_k \frac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k2}}\,\delta x_{k2} + N_k \frac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k3}}\,\delta x_{k2} + \cdots + N_k \frac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{ki}}\,\delta x_{ki}. \end{aligned}$$

Dazu kommen die Bedingungsgleichungen $\delta \mu_1 = \delta \mu_2 = \cdots = \delta \mu_i = 0$, also

$$121)\quad \left\{ \begin{array}{l} \delta N_1 + \delta N_2 + \cdots + \delta N_k = 0, \\ x_{12}\delta N_1 + x_{22}\delta N_2 + \cdots + x_{k2}\delta N_k + N_1\delta x_{12} + N_2\delta x_{22} + \cdots + N_k\delta x_{k2} = 0, \\ x_{13}\delta N_1 + x_{23}\delta N_2 + \cdots + x_{k3}\delta N_k + N_1\delta x_{13} + N_2\delta x_{23} + \cdots + N_k\delta x_{k3} = 0, \\ \quad\vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad \vdots \\ x_{1i}\delta N_1 + x_{2i}\delta N_2 + \cdots + x_{ki}\delta N_k + N_1\delta x_{1i} + N_2\delta x_{2i} + \cdots + N_k\delta x_{ki} = 0. \end{array} \right.$$

Diese Gleichungen haben wir nach der Methode von Lagrange mit den Factoren $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_i$ zu multipliciren und zur Gleichgewichtsbedingung zu addiren. Alsdann ergiebt sich, indem die Factoren der einzelnen Variationen gleich Null gesetzt werden,

$$122)\quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_1' + \lambda_1 + \lambda_2 x_{12} + \lambda_3 x_{13} + \cdots + \lambda_i x_{1i} = 0, \\ \Phi_2' + \lambda_1 + \lambda_2 x_{22} + \lambda_3 x_{23} + \cdots + \lambda_i x_{2i} = 0, \\ \;\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \quad \vdots \\ \Phi_k' + \lambda_1 + \lambda_2 x_{k2} + \lambda_3 x_{k3} + \cdots + \lambda_i x_{ki} = 0; \end{array} \right.$$

$$123)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}} + \lambda_2 = 0, \\ \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}} + \lambda_3 = 0, \\ \quad\vdots \qquad\quad \vdots \quad\; \vdots \\ \dfrac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha i}} + \lambda_i = 0. \end{array} \right\} \alpha = 1, 2, \ldots k.$$

Die Zahl der Gleichungen beträgt $k + k\,(i - 1) = k\,i$, wozu noch die i Gleichungen unter 118) kommen. Die Gesammtzahl ist $k\,i + i$, entsprechend den k Grössen N, $k\,(i - 1)$ Grössen x und i Grössen λ. Das System 123) ergiebt die Gleichungen

$$
124_1)\quad \begin{cases}
\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{12}} = \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{22}} = \dfrac{\partial \Phi_3'}{\partial x_{32}} = \cdots = \dfrac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k2}},\\
\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{13}} = \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{23}} = \dfrac{\partial \Phi_3'}{\partial x_{33}} = \cdots = \dfrac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{k3}},\\
\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots\\
\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_{1i}} = \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_{2i}} = \dfrac{\partial \Phi_3'}{\partial x_{3i}} = \cdots = \dfrac{\partial \Phi_k'}{\partial x_{ki}}.
\end{cases}
$$

Es sind dieselben Gleichungen, die wir früher nach Planck abgeleitet haben (S. 304).

Das System 122) aber ergiebt nach 123)

$$
125_1)\begin{cases}
\Phi_1'-\Phi_\alpha'-(x_{12}-x_{\alpha 2})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}}-(x_{13}-x_{\alpha 3})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}}-\cdots-(x_{1i}-x_{\alpha i})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha i}}=0,\\
\Phi_2'-\Phi_\alpha'-(x_{22}-x_{\alpha 2})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}}-(x_{23}-x_{\alpha 3})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}}-\cdots-(x_{2i}-x_{\alpha i})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha i}}=0,\\
\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots\\
\Phi_k'-\Phi_\alpha'-(x_{k2}-x_{\alpha 2})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 2}}-(x_{k3}-x_{\alpha 3})\dfrac{\partial\Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha 3}}-\cdots-(x_{ki}-x_{\alpha i})\dfrac{\partial\Phi_\alpha}{\partial x_{\alpha i}}=0.
\end{cases}
$$

α ist irgend eine der Zahlen 1, 2, ..., k. Da die Φ_α' nur von den betreffenden $x_{\alpha 2}, x_{\alpha 3}, \ldots, x_{\alpha i}$ abhängen können, so ist für jedes Φ_l', abgesehen von $\Phi_l' = \Phi_\alpha'$

$$\frac{\partial \Phi_\alpha'}{\partial x_{\alpha\beta}} = -\frac{\partial(\Phi_l'-\Phi_\alpha')}{\partial x_{\alpha\beta}}.$$

Setzen wir also

$$
\begin{array}{llll}
\Phi_1' - \Phi_\alpha' = \varphi_1, & \Phi_2' - \Phi_\alpha' = \varphi_2, & \ldots, & \Phi_k' - \Phi_\alpha' = \varphi_k;\\
x_{12} - x_{\alpha 2} = \xi_{12}, & x_{13} - x_{\alpha 3} = \xi_{13}, & \ldots, & x_{1i} - x_{\alpha i} = \xi_{1i},\\
x_{22} - x_{\alpha 2} = \xi_{22}, & x_{23} - x_{\alpha 3} = \xi_{23}, & \ldots, & x_{2i} - x_{\alpha i} = \xi_{2i},\\
\vdots & \vdots & & \vdots\\
x_{k2} - x_{\alpha 2} = \xi_{k3}, & x_{k3} - x_{\alpha 3} = \xi_{k3}, & \ldots, & x_{ki} - x_{\alpha i} = \xi_{ki},
\end{array}
$$

so gehen die Systeme 124_1) und 125_1) über in

$$
124_2)\quad \begin{cases}
\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_{12}} = \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial x_{22}} = \dfrac{\partial \varphi_3}{\partial x_{32}} = \cdots = \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_{k2}},\\
\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_{13}} = \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial x_{23}} = \dfrac{\partial \varphi_3}{\partial x_{33}} = \cdots = \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_{k3}},\\
\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots\\
\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_{1i}} = \dfrac{\partial \varphi_2}{\partial x_{2i}} = \dfrac{\partial \varphi_3}{\partial x_{3i}} = \cdots = \dfrac{\partial \varphi_k}{\partial x_{ki}};
\end{cases}
$$

$$125_2) \quad \begin{cases} \varphi_1 + \xi_{12} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{a2}} + \xi_{13} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{a3}} + \cdots + \xi_{1i} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{ai}} = 0, \\ \varphi_2 + \xi_{22} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{a2}} + \xi_{23} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{a3}} + \cdots + \xi_{2i} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{ai}} = 0, \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \varphi_k + \xi_{k2} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_{a2}} + \xi_{k3} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_{a3}} + \cdots + \xi_{ki} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_{ai}} = 0. \end{cases}$$

Die Abhängigkeit besteht also von den Potentialdifferenzen und den Zusammensetzungsdifferenzen gegen eine Phase. Wenn einige Stoffe, wie auch die Veränderungen vor sich gehen mögen, in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben, wenn auch ihre Quantitäten variiren, so werden die Φ' und φ hinsichtlich der betreffenden x constant sein. Dann fallen in den obigen Gleichungen die entsprechenden fort.

Wie in allen anderen Fällen verfahren werden muss, ist hiernach klar. Die weitere Entwickelung ist aber an Beispielen bequemer darzuthun, wovon wir eines bald kennen lernen werden.

69. Näherungsgleichungen für die Energie, die Potentiale und die Entropie.

Wir haben nun die einzelnen Grössen, welche in unseren Gleichungen eine Rolle spielen, zu ermitteln, was aber nur in Näherungsformeln geschehen kann. Die Grössen beziehen sich auf das ganze System und auf die einzelnen Phasen, aus denen das System besteht. Wie sind nun die Phasen von einander zu trennen? Physikalisch können wir sagen, dass — abgesehen von Uebergangszuständen — alle Phasen entweder dampfförmig, oder flüssig oder fest sind. Wir haben also drei Zustände, in denen jede Phase auftreten kann. Dabei ist es nicht nöthig, dass eine Phase ein absolut einheitlicher Körper ist, die Phase muss nur entweder ein Dampf oder eine Flüssigkeit oder ein fester Körper sein. Sie kann aber irgend ein Gemisch oder eine Lösung oder eine Legirung u. s. f. darstellen. Nothwendig ist jedoch, dass sie sich als einheitlicher Körper verhält, und man verlangt eigentlich schon zu viel, wenn die Phase durchweg homogen sein soll. Also stellt beispielsweise ein homogenes Gemisch von n Stoffen nicht etwa n Phasen vor, wenigstens so lange nicht, als nicht Ausscheidungen von Stoffen auftreten oder Aufnahmen stattfinden. Gehen Ausscheidungen und Aufnahmen vor sich, so sind selbstverständlich die ausscheidenden und eintretenden Stoffe als besondere Phasen zu behandeln. Hieraus ergiebt sich, dass der Begriff der Phase ein etwas schwankender ist. Es kann ein Körper eine einzige Phase darstellen und dann im Laufe der Vorgänge in mehrere Phasen zerfallen.

So lange aber ein Körper alle Veränderungen, die er durchmacht oder durchmachen kann für alle Theile, aus denen er etwa zusammengesetzt ist, in ganz gleicher Weise durchmacht oder durchzumachen im Stande ist, haben wir es mit einer einzigen Phase zu thun.

Eine Mischung aus Wasser und Alkohol ist für alle physikalischen Veränderungen, die nicht Verdampfung betreffen, eine Phase. Tritt Verdampfung ein, so verdampft erfahrungsgemäss mehr Alkohol als Wasser. Der Verdampfung gegenüber verhalten sich also die beiden Bestandtheile der Mischung nicht gleich, und wir haben mit Bezug auf diese nicht mehr eine Phase, sondern eigentlich zwei Phasen. Kennt man aber das Gesetz, welches die Verdampfung der beiden Bestandtheile im Verhältniss zu einander regelt, so spielen diese beiden Phasen auch bei der Verdampfung die Rolle nur einer Phase, indessen doch nur formal, falls nicht die Gesetze ebenfalls bekannt sind, nach denen sich auch die Eigenschaften der Mischung bei fortschreitender Verdampfung ändern.

Nicht anders sind die Verhältnisse, wenn nicht bloss physikalische, sondern auch chemische Veränderungen vor sich gehen. Herr Bakhuis Roozeboom hat hierüber Betrachtungen angestellt, die ich wiederhole, weil sie mir, wenn sie auch nicht vollständig sind, doch das Richtige zu treffen scheinen [1]). Er stellt als erstes Princip auf:

> Drei Hauptformen des chemischen Gleichgewichts werden nach den Aggregatzuständen der coexistirenden Phasen unterschieden, analog den drei Formen des physikalischen Gleichgewichts:
>
> Verflüchtigung,
> Verdampfung,
> Schmelzung.

Mit der Verflüchtigung werden alle Erscheinungen verglichen, bei denen nur feste Körper und Gase auftreten, mit der Verdampfung diejenigen, bei welchen mindestens eine flüssige Phase neben einer gasförmigen auftritt, mit der Schmelzung Erscheinungen zwischen festen und flüssigen Phasen.

Die Erscheinungen der Umwandlung von Phasen gleichen Aggregatzustandes in einander dürften in der obigen Aufzählung nicht enthalten sein. Sofern solche Erscheinungen von der Oberfläche nach dem Innern fortschreiten, kann man sie unter die Erscheinungen physikalischen Gleichgewichts zwischen Phasen gleichen Aggregatzustandes einreihen. Ist das nicht der Fall, sondern ergreifen sie die ganzen Phasen, wie — bei geeigneter Versuchsanordnung — die Dissociation oder die Association, so sehe ich ein Analogon allen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 2, S. 469 ff.

falls nur mit der physikalischen Ausdehnung oder Compression. Im Ganzen würden wir also als vierte physikalische Vergleichserscheinung hinzuzufügen haben die

Deformation.

Man kann jedoch diesen Fall auch, wie den voraufgehenden, als solchen mehrerer Phasen behandeln.

Nach alledem ist allgemein eine Phase als ein aus mehreren Substanzen zusammengesetzter homogener und homogen sich verhaltender Körper zu behandeln. Seine Entropie, Energie u. s. f. wird durch die Stoffe, aus denen er besteht, und durch die Mengen dieser Stoffe bestimmt sein; ändert sich seine Zusammensetzung im Laufe eines Vorganges, so tritt auch Abhängigkeit von der Zeit und von äusseren Umständen ein. Einen Fall haben wir schon behandelt, den der idealen Gase (Bd. I, Abschn. 31, 32), an diesen schliessen wir uns auch an.

Wir beginnen mit der Entropie. Da die Gleichgewichtsbedingungen sich auf Substanzen beziehen, welche sich in einem unveränderlichen Raume befinden, müssen wir von der Darstellung der Entropie als Function des Volumens und der Temperatur ausgehen, also von der Gleichung

$$dS = c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + c_\vartheta \frac{dv}{\vartheta},$$

welche für die Masseneinheit einer homogenen Phase gilt. Setzen wir für c_ϑ den bekannten Werth ein und integriren, so wird

$$S = S_0 + \int c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{1}{J}\int \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v dv.$$

Bei idealen Gasen ist bis auf Constanten

$$\int c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} = c_v \log \vartheta, \quad \int \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v dv = R \log v.$$

Setzt man

a) $$\int p\, dv = W,$$

so ist bei idealen Gasen auch

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_v = R \log v,$$

also bei solchen Gasen ebenfalls

$$S = S_0 + c_v \log \vartheta + \frac{1}{J}\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_v,$$

und das dritte Glied entspricht dem Gliede $R \log v$. Nun hatten wir für ein Gemisch idealer Gase, wenn die in Abschnitt 31 benutzten Beziehungen in gleicher Bedeutung auch hier Verwendung finden,

$$1_1)\quad M'S = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J}\left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a\right)\right],$$

oder wegen

$$\frac{\vartheta}{p} = \frac{v}{R} = \frac{v m}{\overline{R}},$$

$$1_2)\quad M'S = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{m}{\overline{R}} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J}\left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a\right)\right].$$

M' ist die Masse des ganzen Gasgemisches. Nun schliesst man vielfach so: Wenn das Gasgemisch mehr und mehr verdichtet wird, so können sich, abgesehen von den beiden ersten Gliedern, die folgenden ihrer Bedeutung nach nicht ändern, sie bleiben also auch bestehen, wenn das Gas zur Flüssigkeit, und weiter auch, wenn es zum festen Körper geworden ist. Von den beiden ersten Gliedern ist das zweite aus $\frac{1}{J}\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_v$ entstanden, diese Grösse also setzt man an Stelle des zweiten Gliedes ein. Das erste wird als unverändert angesehen, also belassen. Und so hätte man allgemein für alle beliebigen Substanzgemische

$$1_3)\quad M'S = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{1}{J}\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_v + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{m}{\overline{R}} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J}\left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a\right)\right]$$

und $k_v^{(a)}$ wird als molekulare specifische Wärme bei constantem Volumen im idealen Gaszustande des betreffenden Theiles angesehen [1]). Dieser Schluss scheint mir hinsichtlich des ersten Gliedes nicht gerechtfertigt. Wie $\frac{\overline{R}}{J} \log v$ aus $\frac{1}{J}\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_v$, eigentlich aus $\frac{1}{J}\int \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_v dv$ entstanden ist, so das Glied $k_v^{(a)} \log \vartheta$ aus $m_a \int c_v^{(a)} \frac{d\vartheta}{\vartheta}$, und nur im idealen Gaszustande giebt dieses $k_v^{(a)} \log \vartheta$. Wird das Gemisch comprimirt, so tritt die Abhängigkeit des c_v von der Temperatur und den anderen Variabeln ein, ganz wie im zweiten Gliede hinsichtlich der Grösse $\frac{dp}{d\vartheta}$.

[1]) So z. B. J. J. van Laar in seinem Lehrbuch der mathematischen Chemie, S. 7 ff. Leipzig 1901.

sich jedoch, abgesehen von der Gibbs'schen Phasenregel und einigen nur angenähert geltenden Ableitungen derselben, doch nur in wenigen Fällen anwenden lassen. Wir werden in den späteren Abschnitten manches zu erwähnen haben, hier soll nur dasjenige hervorgehoben werden, was sich unmittelbar auf die Gleichgewichtslehre bezieht. Der schon genannte Forscher Bakhuis Roozeboom hat zuerst das Gleichgewicht an Systemen, zusammengesetzt aus H_2O und jedem der Körper SO_2, Cl_2, Br_2, HCl, HBr, NH_3 und NH_4Br, studirt, und zwar in festen, flüssigen und gasförmigen Phasen [1]).

$SO_2 + 7H_2O$ ist ein fester Körper, ein Hydrat der schwefligen Säure, $H_2O + xSO_2$ ist eine flüssige Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser, wobei x eine variable Grösse, $SO_2 + zH_2O$ soll ein Dampfgemisch aus Wasserdampf und Schwefeldioxyd sein, in dem z ebenfalls variabel ist. Es sind also drei Phasen vorhanden, das feste Hydrat, die flüssige Lösung, das gasförmige Gemisch. Diese können neben einander bestehen und zwar unverändert immer nur bei einer Temperatur und einem Druck. Lässt man die Temperatur anwachsen, so kann abermals Gleichgewicht eintreten, jedoch nachdem eine Aenderung in den Phasen vorgefallen ist. Zwischen $t = -2{,}6^0$, $p = 211$ mm Hg und $t = +12{,}1^0$, $p = 1770$ mm Hg besteht die Veränderung darin, dass SO_2 in die wässerige Lösung eintritt und ebenso in das Dampfgemisch H_2O und SO_2; in der wässerigen Lösung vermehrt sich der Gehalt an SO_2, berechnet auf $7H_2O$ von $0{,}17\,SO_2$ bis $0{,}61\,SO_2$. Jeder Temperatur entspricht also ein Gleichgewicht mit bestimmt concentrirter Lösung und bestimmt concentrirtem Dampfgemisch, das Hydrat bleibt an sich ungeändert, nur verliert es an Masse. Das entspricht also der Gibbs'schen Phasenregel. Die Temperaturen und Drucke des Gleichgewichts sind folgende:

Temperatur °C.	Druck Millim. Hg	Temperatur °C.	Druck Millim. Hg
— 2,6	211	+ 6	666
2	230	7	752
— 1	262	8	870
0	297	10	1180
+ 2	390	+ 12,1	1770
+ 4	495		

Bei $t = -2{,}6$ ist die Lösung $H_2O + xSO_2$ noch flüssig, darunter gefriert sie. Bis -6^0 jedoch gelang es, sie überkaltet zu erhalten, es war dann

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1, S. 204; Bd. 2, S. 449 ff.

Temperatur °C.	Druck Millimeter Hg	
	Lösung flüssig	Lösung fest
— 3	210	206
4	176	194
6	137	177
8	—	160
— 9	—	150

Der Druck nimmt also über der festen Lösung langsamer ab als über der flüssigen, was später genauer zu behandeln sein wird.

Ueber 12,1° hinaus ist der Druck so hoch gestiegen, dass nunmehr das sonst gasförmige Schwefeldioxyd flüssig wird. Von dieser Temperatur und dem ihr entsprechenden Druck ab unterscheidet Bakhuis Roozeboom drei neue Gleichgewichtscurven. Eine für das Hydrat $SO_2 + 7H_2O$, das flüssige Schwefeldioxyd und das Dampfgemisch $H_2O + zSO_2$, eine zweite für die flüssige Schwefeldioxydlösung, das flüssige Schwefeldioxyd und für das Dampfgemisch, eine dritte für das Hydrat, die Lösung und das flüssige Schwefeldioxyd. Da er dem flüssigen Schwefeldioxyd noch einiges Wasser zuschreibt, bezeichnet er es mit $SO_2 + yH_2O$. Die vier Curven, die im Punkte $t = 12{,}1°$, $p = 1770$ mm Hg zusammentreffen, sind also:

$SO_2 + 7H_2O$, $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, $SO_2 + yH_2O$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + xH_2O$, $SO_2 + yH_2O$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + yH_2O$.

y soll eine sehr kleine Zahl sein, z ist nicht bestimmt. Der vorgenannte Punkt $t = 12{,}1°$, $p = 1770$ ist also ein Vierfachpunkt, in welchem vier Phasen bestehen können, nämlich eine feste ($SO_2 + 7H_2O$), zwei flüssige ($H_2O + xSO_2$, $SO_2 + yH_2O$) und eine gasförmige ($SO_2 + zH_2O$).

Ebenso existiren im Punkte $t = -2{,}6°$, $p = 211$ mm Hg vier Phasen, nämlich zwei feste ($SO_2 + 7H_2O$, H_2O Eis), eine flüssige ($H_2O + 0{,}09\,SO_2$), eine gasförmige $SO_2 + zH_2O$. Es treffen also dort vier Curven zusammen, für:

$SO_2 + 7H_2O$, $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, H_2O (Eis), $SO_2 + zH_2O$;
H_2O (Eis), $H_2O + xSO_2$, $SO_2 + zH_2O$;
$SO_2 + 7H_2O$, H_2O (Eis), $H_2O + xSO_2$.

Im Ganzen haben wir eine Gleichgewichtscurve, die in zwei Vierfachpunkten endet, von denen je drei andere Gleichgewichtscurven ausgehen.

Ganz entsprechend waren die Ergebnisse an den Systemen aus H_2O und Cl_2. Von $t = -0.24°$, $p = 244$ mm Hg bis $t = 28.7°$, $p = 6$ Atm. coexistirten drei Phasen, nämlich das feste $Cl_2 + 8H_2O$, die Lösung $H_2O + xCl_2$, das Dampfgemisch $Cl_2 + zH_2O$. In den genannten Endpunkten hielten sich je vier Phasen im Gleichgewicht, so wie im voraufgehenden Falle, indem nur Cl_2 an Stelle von SO_2 trat.

Ebenso im Falle von H_2O und Br_2; die zusammengehörigen Zahlen von t, p, x waren hier folgende:

t °C.	p Centim. Hg	x	t °C.	p Centim. Hg	x
0	6,8	4,22	7	9,6	—
2	7,6	—	8	10.1	—
3	8,0	3.95	10	11,0	3,44
4	8.3	—	12,5	12.4	—
5	8,8	3,74	15.9	14,6	—
6	9,2	—			

x giebt die Theile Brom auf 100 Theile Wasser. Das feste Bromhydrat war $Br_2 + 10H_2O$.

Bei den Systemen aus H_2O und HBr liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als mehrere feste Hydrate des HBr vorhanden sind (wohl auch bei SO_2). Für die Coexistenz des festen Hydrats $HBr + 2H_2O$ mit der Lösung $H_2O + xHBr$ und dem Dampfgemisch $HBr + zH_2O$ gelten zunächst die früher angegebenen Regeln; es fand sich, wenn mit c die Concentration der flüssigen Lösung in Theilen HBr auf 1 Theil Wasser, mit N die Molekelzahl auf $2H_2O$ in dieser Lösung bezeichnet wird:

t °C.	p Millim. Hg	c	N
— 25,0	0,1	1,755	0,78
21,8	1	—	—
18,9	3	1,855	0,84
16,8	6	—	—
14,6	12	2,000	0,89
13,0	22	—	—
12,4	28	—	—
12,0	34	2,138	0,95
11,6	44	—	—
— 11,3	52,5	2,244	1,00

In allen früheren Hydraten war die Lösung immer weniger concentrirt als das Hydrat, indem die Abscheidung der SO_2, Cl_2, Br_2 zu einer besonderen Flüssigkeit am oberen Vierfachpunkt schon auftrat, bevor die Lösung das Hydrat an Concentration erreicht hatte. Hier dagegen gelangt die Lösung, wie die Tabelle unter *N* zeigt, zur Concentration des Hydrats bei — 11,3°, bevor HBr sich als Flüssigkeit ausscheidet. Wir haben also auf der Gleichgewichtscurve für $HBr + 2H_2O$, $H_2O + xHBr$, $HBr + zH_2O$ einen Punkt, in welchem festes Hydrat neben flüssigem besteht, es ist der Schmelzpunkt des festen Hydrats. „Erhöht man den Druck noch weiter, so geht die Temperatur, bei welcher das Hydrat bestehen kann, wieder rückwärts. Das Hydrat besteht neben Lösungen, deren Gehalt an HBr grösser ist als im Hydrat und beständig wächst.“ Die zusammengehörigen Werthe sind folgende:

t °C.	*p*	*c*	*N*
— 11,3	525 cm Hg	2,244	1,0
11,5	1 Atm.	2,352	1,048
12,0	$1^1/_4$ „	2,430	1,083
12,6	$1^1/_2$ „	2,486	1,107
13,3	$1^3/_4$ „	—	—
14,0	2 „	2,638	1,175
14,8	$2^1/_4$ „	—	—
— 15,5	$2^1/_2$ „	2,750	1,225

Jedoch besteht das Hydrat nur innerhalb der angegebenen Drucke, für kleinere Drucke und für grössere geht das Hydrat in Lösung über, für kleinere unter Entwickelung von HBr, für grössere unter Absorption von HBr. Es gehören also hier zu jeder Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke, und das Hydrat kann hiernach mit zwei Lösungen und zwei Dampfgemischen im Gleichgewicht sein.

Sobald der Punkt $t = -15,5$, $p = 2^1/_2$ Atm. überschritten wird und man zu niedrigeren Temperaturen übergeht, erstarrt die Lösung zu einem Gemisch des früheren Hydrats $HBr + 2H_2O$ und eines neuen Hydrats $HBr + 1H_2O$. Steigert man dagegen den Druck, so geht das frühere Hydrat $HBr + 2H_2O$ in das neue feste Hydrat $HBr + 1H_2O$ über. In letzterem Falle hat man die Gleichgewichtscurve $HBr + H_2O$, $H_2O + xHBr$, $HBr + zH_2O$, die sich ganz so verhält wie die entsprechenden früheren Gleichgewichtscurven, denn nunmehr enthält die Lösung immer weniger HBr als das Hydrat im Verhältniss zu H_2O, und steigenden Temperaturen entsprechen durchweg steigende Drucke. Die zusammengehörigen Zahlen sind:

t °C.	p Atm.	c	t °C.	p Atm.	c
— 15,5	$2^1/_2$	2,75	— 7,2	6	3,11
14,8	$2^3/_4$	—	5,8	7	2,25
14,0	3	2,79	4,7	8	3,40
11,0	4	2,90	4,0	9	—
— 8,7	5	3,00	— 3,3	$10^1/_2$	3,75

Bei $t = -3,3$, $p = 10^1/_2$ Atm. tritt verflüssigtes HBr (wie früher $HBr + yH_2O$) auf, und dieser Punkt ist wieder ein Vierfachpunkt, die Zahl x ist in diesem Punkte 0,83.

Geht man vom früher bezeichneten unteren Vierfachpunkt $t = -15,5^0$, $p = 2^1/_2$ Atm. auf diejenige Gleichgewichtscurve über, für welche die Lösung erstarrt ist, so hat man ein Gleichgewicht zwischen den beiden Hydraten $HBr + 2H_2O$ und $HBr + 1H_2O$ und dem Dampfgemisch $HBr + zH_2O$. Fallende Temperaturen entsprechen dem fallenden Drucke, und zwar wird bei $-28,5^0$ wieder Atmosphärendruck erreicht. Im unteren Vierfachpunkt selbst coexistiren

$HBr + 2H_2O$ fest,

$HBr + 1H_2O$ fest,

$2H_2O + 1,225\,HBr$ flüssig,

$HBr + zH_2O$ dampfförmig.

Das System HCl und H_2O scheint sich ganz ebenso zu verhalten, wie das vorstehend behandelte.

Noch complicirter sind die Verhältnisse bei dem System NH_4Br und NH_3, weil drei feste Verbindungen in Frage kommen: $NH_4Br + 1NH_3$, $NH_4Br + 3NH_3$, $NH_4Br + 6NH_3$. Bei gewissen Drucken und Temperaturen besteht Gleichgewicht zwischen den festen Körpern NH_4Br, $NH_4Br + 1NH_3$ und dem Gase NH_3. Bei höheren Drucken, die zu entsprechenden Temperaturen gehören, tritt an Stelle des festen Körpers NH_4Br der ebenfalls feste $NH_4Br + 3NH_3$. Das Gleichgewicht erhält sich mindestens von $t = -21^0$, $p = 16,2$ cm Hg bis $t = +6,5$, $p = 81,5$ cm Hg. Ueber den letztgenannten Punkt hinaus verwandelt sich bei steigendem Druck der Körper $NH_4Br + 1NH_3$ in eine Flüssigkeit, und nun besteht das Gleichgewicht zwischen dem zweiten festen Körper, dem Gase NH_3 und der Flüssigkeit $NH_4Br + xNH_3$. Dieses Gleichgewicht kann durch Ueberkühlung bis -10^0 verfolgt werden, falls der feste Körper mit $3NH_3$ fehlt; die zusammengehörigen Zahlen sind:

t °C.	p in Centimeter NH₄Br + NH₃ fest	flüssig	c
— 10	42,7	40,5	2,76
— 5	57,7	51,2	2,72
0	68,8	63,5	2,68
+ 5	77,0	78,0	2,64
6,5	81,5	81,5	2,63
10	—	94,2	2,59
15	—	113,2	2,55
20	—	135,0	2,50
+ 25	—	159,0	2,45

Die Spannung des Gases (NH_3) nimmt über der festen Phase langsamer ab mit fallender Temperatur als über der flüssigen, analog dem Beispiel für H_2O und SO_2.

Die bisher studirten Gleichgewichte beziehen sich auf Verhältnisse, die mit Temperatur und Druck variiren. Ich führe weitere, von demselben Forscher und von anderen studirte Gleichgewichte bei constanten Temperaturen an, bei welchen die Mengenverhältnisse der Stoffe geändert werden.

Es handelt sich um das Gleichgewicht zwischen wässerigen Lösungen von Salmiak und Eisenchlorid [1]) mit einfachen Salzen, Doppelsalzen und Mischkrystallen. Die Lösung besteht in NH_4Cl und $FeCl_3$ in H_2O.

Das Salz, mit dem die Lösung im Gleichgewicht sein kann, war $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$, das Doppelsalz $4\,NH_4Cl\,Fe_2Cl_6 + 2\,H_2O$. Ueber die Zusammensetzung der Mischkrystalle besteht trotz der eingehenden späteren Untersuchungen von E. C. J. Mohr [2]) keine Sicherheit. Nach diesen handelt es sich wahrscheinlich um das vorgenannte Doppelsalz, gemischt mit Salmiak.

Bakhuis Roozeboom hat die Gleichgewichte bei 15° C. studirt, E. C. J. Mohr hat diese Untersuchung nochmals ausgeführt und sie durch solche bei 25°, 35°, 45° vervollständigt [3]). Die Gleichgewichtscurven haben bei diesen verschiedenen Temperaturen sehr ähnlichen Verlauf. Sie bestehen je aus drei Theilen, die sich zu zweien an einander schliessen, so dass man vollständige Gleichgewichtscurven bei jeder Temperatur mit je zwei Einknickungen hat. Nimmt man als Abscissen die Anzahl Molekeln NH_4Cl auf $100\,H_2O$, als Ordinaten die entsprechende Anzahl Molekeln $FeCl_3$ auf $100\,H_2O$, so sind die drei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 10, S. 147 ff.
[2]) l. c. Bd. 27, S. 216 ff.
[3]) l. c.

Theile der jeweiligen isothermischen Gleichgewichtscurve Linienstücke, die bei höherer Temperatur beiden Axen die convexe Seite zukehren: bei niederen Temperaturen wendet der der Ordinatenaxe benachbarte Theil mehr und mehr dieser Axe seine concave Seite zu. Im Uebrigen ist der Verlauf der Curven in allen Temperaturen fast der nämliche. Es genügt daher, für eine dieser Curven die Zahlen anzugeben, wofür ich nach **Bakhuis Roozeboom** die bei 15° wähle. Demnach haben wir:

Erste Phase Wässerige Lösung von NH_4Cl und $FeCl_3$				Zweite Phase Salze und Mischkrystalle
In 100 Thln. H_2O		Auf 100 Molekeln H_2O		
NH_4Cl x	$FeCl_3$ y	NH_4Cl x_1	$FeCl_3$ y_1	
0	83,88	0	9,30	$Fe_2Cl_6 + 12H_2O$
3,24	86,32	1,09	9,57	„ „
4,03	91,61	1,36	9,93	„ + Doppelsalz
5,92	83,64	2,00	9,27	Doppelsalz
8,31	78,77	2,79	8,71	„
9,21	77,54	3,11	8,60	„
12,08	73,20	4,05	8,09	„
15,53	69,01	5,22	7,65	„
19,12	64,83	6,41	7,18	„
22,88	61,28	7,70	6,79	„
32,04	56,00	10,78	6,21	„
23,21	60,83	7,82	6,75	7,29 Proc. Mischkrystalle
23,05	59,90	7,76	6,64	7,10 „ „
22,63	53,47	7,62	5,94	5,55 „ „
22,85	49,30	7,69	5,71	5,00 „ „
22,90	45,42	7,70	5,03	4,40 „ „
23,00	42,92	7 74	4,76	2,25 „ „
23,23	39,12	7,81	4,34	3,80 „ „
23,05	34,56	7,76	3,83	3,06 „ „
25,33	25,43	8,52	2,82	1,64 „ „
28,41	15,33	9,60	1,70	0,94 „ „
32,55	6,15	10,95	0,68	0,31 „ „
35,30	0	11,88	0	NH_4Cl

Die Zusammenstellung lehrt, bei welcher Zusammensetzung der flüssigen Lösung diese mit den in der letzten Spalte genannten festen Stoffen sich im Gleichgewicht befand. Beziehen wir uns auf die molekulare Zusammensetzung, so bestand also bis zum Punkte $x_1 = 1,36$, $y_1 = 9,93$ die Lösung neben festem Eisenchloridhydrat, wobei bereits bei diesem Punkte etwas Doppelsalz auftrat. Das giebt den ersten

in Bezug auf die x-Axe steigenden Theil der Gleichgewichtscurve. Im zweiten sich ihm eckig anschliessenden und in Bezug auf die x-Axe fallenden Theil der Curve besteht das Gleichgewicht der Lösung bis $x_1 = 10{,}78$, $y_1 = 6{,}21$ gegen festes ausgeschiedenes Doppelsalz. Im dritten noch weiter fallenden mit Bezug auf die Mischkrystalle. In den Treffpunkten dieser drei Theile kann die Lösung mit dem Salz und dem Doppelsalz bezw. mit dem Doppelsalz und den Mischkrystallen im Gleichgewicht sein, also jedesmal mit zwei festen Körpern. Während man nun von dem ersten Treffpunkte durch Zusatz von Salmiak sofort auf den zweiten Theil der Curve gelangt, kann man vom zweiten Treffpunkte aus bei fernerem Zusatz von Salmiak den zweiten Theil der Curve noch weiterführen, man erhält dann aber labile Zustände, indem etwa sich ausscheidendes Doppelsalz alsbald sich in Mischkrystalle umsetzt. Stabiles Gleichgewicht ist also, sobald der Gehalt an Eisenchlorid unter eine bestimmte Grenze sinkt, nur möglich gegen die Mischkrystalle als feste Phase, ebenso wie hinter dem ersten Treffpunkte nur gegen das Doppelsalz, wenn der Gehalt an Salmiak eine gewisse Höhe überschritten hat.

Wenn man solche Gleichgewichtscurven für mehrere Temperaturen herstellt und durch die entsprechenden Treffpunkte der Theile dieser Curven eine Linie führt, so bildet diese eine neue Gleichgewichtslinie für drei Phasen, wovon zwei feste sind. Wir haben zwei solche Linien, eine mit den festen Phasen Eisenchloridhydrat und Doppelsalz, und die zweite mit deren Doppelsalz und Mischkrystallen. Bei diesen Gleichgewichtslinien sind variabel die Zusammensetzung der Lösung und die Temperatur. Die schon angeführten Versuche Mohr's lehren, dass im ersten Falle das Gleichgewicht wesentlich von dem Gehalt an Eisenchlorid, im zweiten wesentlich von dem an Salmiak abhängt, so dass wir es auch bei diesen Gleichgewichtscurven nur mit zwei Variabeln zu thun haben, Temperatur und Eisenchloridgehalt bezw. Salmiakgehalt. Die Temperaturen wachsen mit wachsendem Gehalt an Chlorid bezw. Salmiak; das heisst, mit wachsender Temperatur muss die Lösung mehr und mehr Eisenchlorid bezw. Salmiak enthalten, wenn sie mit den beiden festen Phasen Eisenchloridhydrat und Doppelsalz bezw. Doppelsalz und Mischkrystalle im Gleichgewicht sein soll.

Die bisher behandelten Beispiele zeigen bereits, wie verwickelt unter Umständen die Erscheinungen schon beim Gleichgewicht weniger Substanzen sein können. Ich führe noch ein Beispiel an, welches in dieser Beziehung ungemein lehrreich ist.

Es handelt sich um das Gleichgewicht zwischen Wasser, Phenol (C_6H_6O) und Anilin (C_6H_7N), davon ist Phenol bis zu 40° C. oder mehr, Anilin bis — 8° C. fest. Die in Betracht kommende Untersuchung rührt von Schreinemakers her[1]). Wir haben also zunächst an-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 29, S. 577 ff.; Bd. 30, S. 460 ff.

scheinend drei Phasen. Da jedoch diese Phasen sich in einander lösen, so kann man auch noch Lösungen von Wasser und Phenol, Wasser und Anilin, und Phenol und Anilin haben. Die Lösung von Phenol und Anilin in Wasser geht nun (S. 439) so vor sich, dass sich zwei Schichten bilden, eine mit vielem Phenol bezw. Anilin, eine mit wenigem. Also giebt eine solche Lösung schon zwei Phasen. Sodann kann aus der Phenol-Anilinlösung eine bis etwa 30° feste Verbindung von Phenol und Anilin ausfallen, welche nach der Formel $C_6H_5 . NH_2 . HO . C_6H_5$ zusammengesetzt ist und eine neue Phase ergiebt. Endlich haben wir das Dampfgemisch als Phase. Von letzterem sehen wir ab.

Nimmt man erst Wasser und Phenol und geht von tiefen Temperaturen aus, so hat man die beiden festen Phasen Eis und Phenol. Erhöht man die Temperatur, so wird zuletzt Eis schmelzen, Phenol löst sich dann im Wasser, dadurch wird die Schmelztemperatur herabgedrückt. Bei — 0,9° soll bereits Lösung vorhanden sein. Nunmehr haben wir Eis und Phenol und Phenollösung im Gleichgewicht. Wenn alles Eis geschmolzen ist, was bei weiterer Temperaturerhöhung bis 0° geschehen ist, bleibt nur Phenol und Lösung. Von $t = -0,9°$ bis $t = 0°$ geht also eine Gleichgewichtscurve für Eis und Phenol und eine zweite für Phenol und Phenollösung. Die erste ist bei $t = 0°$ zu Ende, die zweite geht weiter. Bei Temperaturerhöhung über 0° hinaus bereitet sich nun in der Lösung die Schichtung vor, wodurch diese Lösung als aus zwei Phasen bestehend angesehen werden kann, bei $t = 1,5°$ haben wir dann Phenol, schwache Lösung, starke Lösung. Von $t = 1,5°$ gehen also abermals zwei Curven aus, eine für Phenol und die schwache Lösung, eine andere für die beiden Lösungen, also eine für eine feste und flüssige Phase, die andere für zwei flüssige Phasen. Auf der letzteren giebt es einen Punkt, in welchem beide Lösungen einander gleich werden, zu welchem man auf doppelte Weise gelangen kann, durch Stärkung der schwachen oder durch Schwächung der starken Lösung. Kühlt man diese Phase ab, so scheidet sich zuletzt Phenol aus.

Wasser und Anilin verhalten sich ganz analog; wenn man jedoch die beiden Lösungen abkühlt, so scheidet sich nicht Anilin aus, sondern Eis. Also giebt es eine Temperatur, sie beträgt — 0,5°, bei welcher die drei Phasen Eis, schwache Anilinlösung, starke Anilinlösung im Gleichgewicht sind. Von dieser Temperatur ab gehen wieder zwei Gleichgewichtscurven, eine für Eis und die starke Lösung, die andere [illegible] beiden Löungen, jene endet wieder bei 0°. Ausserdem muss [illegible] Curve geben für Eis und die schwache Lösung. Kühlt [illegible] Eis-Starke Lösung ab, so scheidet sich bei — 12° [illegible] es bleibt eine dritte mittlere Lösung. Bei — 12° [illegible] Phasen Eis, Anilin, mittlere Lösung. Gehen [illegible] höheren Temperaturen, so gilt eine

Curve für Eis und jene mittlere Lösung, eine zweite für Anilin und mittlere Lösung. Erstere wird in 0°, letztere in — 8° (Schmelzpunkt des Anilins) enden. Zuletzt Phenol und Anilin. Die Lösung ist einheitlich, doch tritt die schon genannte Verbindung dieser Stoffe auf. Gehen wir von 40°, dem Schmelzpunkt des Phenols, nach niederen Temperaturen, so haben wir zunächst eine Curve, in der festes Phenol mit Phenol-Anilinlösung im Gleichgewicht ist. Bei etwa + 15° fällt jene Verbindung aus, und es geht von dieser Temperatur eine neue Curve aus, welche das Gleichgewicht mit dieser darstellt. Da diese Verbindung für sich erst bei 30° schmilzt (mit Phenol zusammen wie wir sahen bei 15°), so kann man das Gleichgewicht der Lösung gegen sie zu höheren Temperaturen, bis 30°, führen. Von 30° ab zu niederen Temperaturen übergehend, hat man das Gleichgewicht der Lösung gegen die feste Verbindung bis zu einer Temperatur — 12°. Bei dieser Temperatur würden Anilin und diese Verbindung zusammen schmelzen, und da Anilin für sich bei — 8° schmilzt, führt von $t = -8^0$ nach $t = -12^0$ noch eine Gleichgewichtscurve zwischen festem Anilin und Lösung. Im Ganzen haben wir also drei Curven; von $t = 40^0$ bis $t = 15^0$ Phenol und Lösung, $t = 15^0$ bis $t = 30^0$ und $t = 30^0$ bis $t = -12^0$ Phenol-Anilinverbindung und Lösung, von $t = -8^0$ bis $t = -12^0$ Anilin und Lösung. In den beiden Scheidungspunkten zwischen den drei Curven bestehen die Phasen Phenol, Verbindung, Lösung bezw. Verbindung, Anilinlösung.

Folgende Tabelle stellt die Verhältnisse für diesen Fall dar.

Lösung Phenol-Anilin im Gleichgewicht mit

Phenol		Verbindung Phenol-Anilin		Anilin	
Temp. °C.	Molen Anilin	Temp. °C.	Molen Anilin	Temp. °C.	Molen Anilin
+ 37,3	4,0	+ 16,2	23,4	— 11,4	92,4
35,0	6,5	18,0	25,4	9,5	94,8
32,0	9,8	22,7	30,1	8,1	96,9
29,5	11,6	24,9	33,7	7,1	98,5
25,3	15,4	27,7	37,3	— 6,1	100
+ 18,5	20,4	29,9	45,2		
		29,5	55,5		
		27,5	60,9		
		27,3	62,8		
		22,0	70,1		
		16,5	76,1		
		+ 5,7	83,2		
		— 5,2	89,2		

So mannigfaltig und verwickelt sind die Verhältnisse schon, wenn auch nur zwei der Stoffe benutzt werden. Viel bedeutender wird natürlich die Zahl der Möglichkeiten, wenn man die **drei** Stoffe zusammen bringt. Die Lösung enthält nun Phenol und Anilin, und da jeder dieser beiden Stoffe mit Wasser geschichtete Lösung giebt, so hat man auch hier zwei solche Lösungen mit viel Phenol und Anilin und mit wenig Phenol und Anilin. Bei **einer** Temperatur sind die Schichten von einander nicht mehr zu trennen. Diese **kritische Mischungstemperatur**, wie sie allgemein genannt wird, ist nach dem relativen Gehalt an Phenol und Anilin verschieden und abhängig von der Lösung, von der man ausgeht. Folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher Weise ersteres stattfindet, wenn die Ausgangslösung die von Phenol-Anilin ist.

Molen Anilin auf 100 Molen Phenol + Anilin:								
0	11,58	25,4	37,3	50	62,8	76,07	87,66	100
Kritische Mischungstemperatur:								
68°	95°	114,5°	127°	139,5°	148°	155,5°	163°	167°

Die kritische Temperatur steigt also mit wachsendem Anilingehalt, und sie bedeutet die höchste Temperatur, bei der man durch Zufügung von Wasser noch zwei Schichten in der Lösung erhalten kann. Identisch sind die Schichten nicht, wenigstens nicht, wenn die Lösung Phenol und Anilin enthält. Die Zusammensetzung der Lösung bei dieser kritischen Temperatur ist z. B. für

68° C.		95° C.		
Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Anilin
65	35	69,9	26,6	3,5

148° C.		
Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Anilin
65	13,2	21,8

In Bezug auf Wasser ändert sich also die Zusammensetzung wenig. Wie sich aber dabei die schwache Lösung zur starken verhält, ist aus folgendem Beispiel für 95° zu ersehen.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Das vorige betraf die kritischen Mischungstemperaturen, wenn man zu einer Phenol-Anilinlösung Wasser hinzufügt. Es ist erst nur eine Schicht vorhanden, es bilden sich nach Hinzufügung von Wasser [illegible]Schichten, die sich unter einander erhalten, die Schichten ver[illegible] wieder, sobald die Temperatur den angegebenen kritischen [illegible]cht hat. Andere kritische Temperaturen erhält man, wenn [illegible] Lösung von Phenol in Wasser, die schon zwei Schichten [illegible]fügt. So ist die

Proc. Wasser	Proc. Phenol	Proc. Anilin
93	0	7
92	4,1	3,9
89	8,3	2,7
69,9	26,6	3,5
30	52,4	17,6
23	48,5	28,5
17	41,7	41,3
13	32,9	54,1
12	21,8	66,2
8	0	92

Molenzahl Phenol auf 100 Phenol + Wasser:

0 2,2 9,6 25,1

Kritische Mischungstemperatur:

167 162 176 110 °C.

Noch andere solche Temperaturen würden sich ergeben, wenn man zur Lösung Anilin + Wasser Phenol hinzufügen würde. Solche kritische Temperaturen für geschichtete Lösungen sind von Herrn Schreinemakers auch für andere Lösungen nachgewiesen, so für Wasser, Chlornatrium, Phenol; Wasser, Alkohol, Phenol; Wasser, Alkohol, Bernsteinsäurenitril und auch sonst bekannt (S. 439 u. a. O.). Demnach sind Vorgänge dieser Art kaum umkehrbar.

Das betrifft alles also die Gleichgewichte der flüssigen Phasen, und wir sehen, dass solche Gleichgewichte für geschichtete Lösungen bestehen können, bis zu einer gewissen Temperatur. Gleichgewichte zwischen einer festen Phase (Eis, Phenol, Anilin, Phenol-Anilin) und der geschichteten Lösung haben wir ebenfalls schon kennen gelernt.

Für die mathematische Behandlung des Problems könnte ich auf die allgemeinen Entwickelungen (S. 325 ff.) hinweisen. Ich will sie jedoch, da es sich um ein Beispiel handelt, nach Herrn Schreinemakers durchführen. Es mögen vorhanden sein z. B.:

in der starken Lösung
auf . . . . . . 1 Mol. Phenol, x_1 Mol. Anilin, y_1 Mol. Wasser,
in der schwachen Lösung
auf . . . . . . 1 „ „ x_2 „ „ y_2 „ „
in der festen Phase auf . 1 „ „ α „ „ β „ „

Die zugehörigen Potentiale (für 1 Mol. Phenol, x_1 bezw. x_2, bezw. α Molekeln Anilin, y_1 bezw. y_2 bezw. β Molekeln Wasser) seien

Φ'_1, Φ'_2, Φ'_3, die Zahl Molekeln Phenol in jeder Phase N_1, N_2, N_3 (also die Anilin $N_1 x_1 + N_2 x_2 + N_3 \alpha$, die Wasser $N_1 y_1 + N_2 y_2 + N_3 \beta$), so ist das Potential aller Phasen zusammen $N_1 \Phi'_1 + N_2 \Phi'_2 + N_3 \Phi'_3$. Die Gleichgewichtsbedingung wird hiernach

$$\text{a)}\quad \Phi'_1 dN_1 + \Phi'_2 dN_2 + \Phi'_3 dN_3$$

$$+ N_1 \frac{\partial \Phi'_1}{\partial x_1} dx_1 + N_1 \frac{\partial \Phi'_1}{\partial y_1} dy_1 + N_2 \frac{\partial \Phi'_2}{\partial x_2} dx_2 + N_2 \frac{\partial \Phi'_2}{\partial y_2} dy_2 = 0,$$

da die Zusammensetzung der festen Phase sich nicht ändern kann. Zugleich muss sein:

für das Phenol

$$\text{b)}\quad dN_1 + dN_2 + dN_3 = 0,$$

für das Anilin

$$\text{c)}\quad x_1 dN_1 + x_2 dN_2 + \alpha dN_3 + N_1 dx_1 + N_2 dx_2 = 0,$$

für das Wasser

$$\text{d)}\quad y_1 dN_1 + y_2 dN_2 + \beta dN_3 + N_1 dy_1 + N_2 dy_2 = 0.$$

Multiplicirt man diese drei Bedingungsgleichungen mit λ_1, λ_2, λ_3, addirt zur Gleichgewichtsgleichung und setzt die Factoren der Differentiale Null, so folgt (vergl. S. 326):

$$\text{e)}\quad \begin{cases} \Phi'_1 + \lambda_1 + \lambda_2 x_1 + \lambda_3 y_1 = 0, \\ \Phi'_2 + \lambda_1 + \lambda_2 x_2 + \lambda_3 y_2 = 0, \\ \Phi'_3 + \lambda_1 + \lambda_2 \alpha + \lambda_3 \beta = 0; \end{cases}$$

$$\text{f)}\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi'_1}{\partial x_1} + \lambda_2 = 0, \\ \dfrac{\partial \Phi'_2}{\partial x_2} + \lambda_2 = 0; \end{cases}$$

$$\text{g)}\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi'_1}{\partial y_1} + \lambda_3 = 0, \\ \dfrac{\partial \Phi'_2}{\partial y_2} + \lambda_3 = 0. \end{cases}$$

Die letzten vier Gleichungen ergeben sofort

$$\text{h}_1)\quad \frac{\partial \Phi'_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \Phi'_2}{\partial x_2}, \qquad \frac{\partial \Phi'_1}{\partial y_1} = \frac{\partial \Phi'_2}{\partial y_2},$$

und ausserdem die Werthe für λ_2 und λ_3, so dass aus den drei ersten Gleichungen dann folgt

$$\text{i}_1)\quad\begin{cases}\Phi_1' - \Phi_3' - (x_1 - \alpha)\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} - (y_1 - \beta)\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1} = 0,\\[2ex] \Phi_2' - \Phi_3' - (x_2 - \alpha)\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2} - (y_2 - \beta)\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2} = 0.\end{cases}$$

Die vier Gleichungen lassen $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1}$ und $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1}$, also auch $\frac{\partial \Phi_2'}{\partial x_2}$, $\frac{\partial \Phi_2'}{\partial y_2}$ als Functionen der Potentialdifferenzen und der Zusammensetzungsdifferenzen ermitteln. Da Φ_3' nicht von x_1, x_2, y_1, y_2 abhängt und man deshalb auch hat

$$\text{h}_2)\quad \frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_3')}{\partial x_1} = \frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_3')}{\partial x_2},\quad \frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_3')}{\partial y_1} = \frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_3')}{\partial y_2},$$

so geben die beiden letzten Gleichungen, indem

$$\text{k})\quad\begin{cases}\Phi_1' - \Phi_3' = \varphi_1,\quad \Phi_2' - \Phi_3' = \varphi_2;\\ x_1 - \alpha = \xi_1,\quad x_2 - \alpha = \xi_2;\\ y_1 - \beta = \eta_1,\quad y_2 - \beta = \eta_2\end{cases}$$

gesetzt wird, auch

$$\text{i}_2)\quad\begin{cases}\varphi_1 - \xi_1\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial \xi_1} - \eta_1\dfrac{\partial \varphi_1}{\partial \eta_1} = 0,\\[2ex] \varphi_2 - \xi_2\dfrac{\partial \varphi_2}{\partial \xi_2} - \eta_2\dfrac{\partial \varphi_2}{\partial \eta_2} = 0;\end{cases}$$

$$\text{h}_3)\quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial \xi_2},\quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial \eta_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial \eta_2},$$

wo nur noch die Potentialdifferenzen der beiden Lösungen gegen die feste Phase vertreten sind. Das Gleichgewicht hängt also lediglich von diesen Differenzen ab, was auch von vornherein einzusehen war.

Aendern wir nun die Temperatur des Systems, so erhalten auch die Variabeln x_1, y_1, x_2, y_2 andere Werthe. Hiernach wird, indem wir z. B. die erste der Gleichungen unter h_1) differenziren:

$$\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2}dx_1 + \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}dy_1 + \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial \vartheta}d\vartheta$$
$$= \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2^2}dx_2 + \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2 \partial y_2}dy_2 + \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x_2 \partial \vartheta}d\vartheta.$$

Es ist aber nach Gleichung 107) auf Seite 103 des ersten Bandes dieses Werkes $\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = -JS$, also wird

$$\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2}\,dx_1 + \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}\,dy_1 - \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2^2}\,dx_2 - \frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial x_2 \partial y_2}\,dy_2$$
$$= J\left(\frac{\partial S_1'}{\partial x_1} - \frac{\partial S_2'}{\partial x_2}\right) d\vartheta.$$

Die erste Gleichung unter i) differenzirt, giebt

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1}\,dx_1 + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1}\,dy_1 - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1}\,dx_1 - (x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2}\,dx_1$$
$$- (x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}\,dy_1 - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial y_1}\,dy_1 - (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1 \partial x_1}\,dx_1$$
$$- (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1^2}\,dy_1 + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \vartheta}\,d\vartheta - \frac{\partial \Phi_3'}{\partial \vartheta}\,d\vartheta - (x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial \vartheta}\,d\vartheta$$
$$- (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1 \partial \vartheta}\,d\vartheta = 0,$$

woraus folgt

$$\left[(x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1^2} + (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1}\right] dx_1$$
$$+ \left[(x_1 - \alpha)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_1 - \beta)\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial y_1^2}\right] dy_1$$
$$= -J\left[S_1' - S_3' - (x_1 - \alpha)\frac{\partial S_1'}{\partial x_1} - (y_1 - \beta)\frac{\partial S_1'}{\partial y_1}\right] d\vartheta.$$

Es sei nun das Gesammtpotential Φ' und die Gesammtentropie S', also

$$\Phi' = \Phi_1' + \Phi_2' + \Phi_3', \quad S' = S_1' + S_2' + S_3',$$

so haben wir auch

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial x_1} = \frac{\partial \Phi'}{\partial x_1} \text{ u. s. f.,}$$
$$\frac{\partial S_1'}{\partial x_1} = \frac{\partial S'}{\partial x_1} \text{ u. s. f.}$$

Setzen wir

$$r_1 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_1^2}, \quad s_1 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_1 \partial y_1}, \quad t_1 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial y_1^2},$$
$$r_2 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_2^2}, \quad s_2 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x_2 \partial y_2}, \quad t_2 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial y_2^2},$$

so ergiebt die Differentiation aller Gleichungen unter h_1) und i)

$$
1_1) \begin{cases}
r_1 dx_1 + s_1 dy_1 - r_2 dx_2 - s_2 dy_2 = J\left(\frac{\partial S'}{\partial x_1} - \frac{\partial S'}{\partial x_2}\right) d\vartheta, \\
s_1 dx_1 + t_1 dy_1 - s_2 dx_2 - t_2 dy_2 = J\left(\frac{\partial S'}{\partial y_1} - \frac{\partial S'}{\partial y_2}\right) d\vartheta; \\
[r_1(x_1 - \alpha) + s_1(y_1 - \beta)]\, dx_1 + [s_1(x_1 - \alpha) + t_1(y_1 - \beta)]\, dy_1 \\
\quad = - J\left[S_1' - S_3' - (x_1 - \alpha)\frac{\partial S'}{\partial x_1} - (y_1 - \beta)\frac{\partial S'}{\partial y_1}\right] d\vartheta, \\
[r_2(x_2 - \alpha) + s_2(y_2 - \beta)]\, dx_2 + [s_2(x_2 - \alpha) + t_2(y_2 - \beta)]\, dy_2 \\
\quad = - J\left[S_2' - S_3' - (x_2 - \alpha)\frac{\partial S'}{\partial x_2} - (y_2 - \beta)\frac{\partial S'}{\partial y_2}\right] d\vartheta.
\end{cases}
$$

Aus diesen vier Gleichungen sind dx_1, dy_1, dx_2, dy_2 als Functionen von $d\vartheta$ zu berechnen und es ist in den Werthen

$$\frac{d\vartheta}{dx_1}, \quad \frac{d\vartheta}{dx_2}, \quad \frac{d\vartheta}{dy_1}, \quad \frac{d\vartheta}{dy_2}$$

der Zähler die Determinante der Coëfficienten.

Dieselben Gleichungen bleiben bestehen, wenn wir wie früher statt der Potentiale ihre Differenzen φ einsetzen und statt der Entropieen ebenfalls ihre Differenzen. Machen wir also

$$S_1' - S_3' = \omega_1, \qquad S_2' - S_3' = \omega_2,$$

so gelten alle Formeln, nur ist zu setzen

$$\varrho_1 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \xi_1^2}, \quad \sigma_1 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \xi_1 \partial \eta_1}, \quad \tau_1 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \eta_1^2};$$

$$\varrho_2 = \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial \xi_2^2}, \quad \sigma_2 = \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial \xi_2 \partial \eta_2}, \quad \tau_2 = \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial \eta_2^2};$$

an Stelle von r_1, s_1, t_1, r_2, s_2, t_2, ferner $\frac{\partial \omega_1}{\partial \xi_1}$, $\frac{\partial \omega_1}{\partial \eta_1}$, $\frac{\partial \omega_2}{\partial \xi_2}$, $\frac{\partial \omega_2}{\partial \eta_2}$ an Stelle von $\frac{\partial S'}{\partial x_1}$, $\frac{\partial S'}{\partial y_1}$, $\frac{\partial S'}{\partial x_2}$, $\frac{\partial S'}{\partial y_2}$ und ω_1, ω_2 für $S'_1 - S'_3$, $S'_2 - S'_3$. Also hängen auch die Aenderungen der Werthe von dx_1, dy_1, dx_2, dy_2 bei Variation der Temperatur nicht von den Potentialen und Entropieen selbst, sondern von deren Unterschieden gegen einander ab, was ebenfalls zu erwarten ist. φ_1, ω_1 ist die Aenderung des Potentials bezw. der Entropie beim Ausfallen der festen Phase aus der starken, φ_2, ω_2 die entsprechende Aenderung beim Ausfallen aus der schwachen Lösung. Doch braucht selbstverständlich ein solches Ausfallen der festen Phase aus einer der Lösungen thatsächlich nicht statt zu finden. Die Gleichungen aber sind

$$
\text{l}_2)\quad \begin{cases}
\varrho_1 d\xi_1 + \sigma_1 d\eta_1 - \varrho_2 d\xi_2 - \sigma_2 d\eta_2 = J\left(\dfrac{\partial\omega_1}{\partial\xi_1} - \dfrac{\partial\omega_2}{\partial\xi_2}\right) d\vartheta, \\
\sigma_1 d\xi_1 + \tau_1 d\eta_1 - \sigma_2 d\xi_2 - \tau_2 d\eta_2 = J\left(\dfrac{\partial\omega_1}{\partial\eta_1} - \dfrac{\partial\omega_2}{\partial\eta_2}\right) d\vartheta; \\
(\varrho_1\xi_1 + \sigma_1\eta_1)\, d\xi_1 + (\sigma_1\xi_1 + \tau_1\eta_1)\, d\eta_1 \\
\qquad = -J\left(\omega_1 - \xi_1\dfrac{\partial\omega_1}{\partial\xi_1} - \eta_1\dfrac{\partial\omega_1}{\partial\eta_1}\right) d\vartheta, \\
(\varrho_2\xi_2 + \sigma_2\eta_2)\, d\xi_2 + (\sigma_2\xi_2 + \tau_2\eta_2)\, d\eta_2 \\
\qquad = -J\left(\omega_2 - \xi_2\dfrac{\partial\omega_2}{\partial\xi_2} - \eta_2\dfrac{\partial\omega_2}{\partial\eta_2}\right) d\vartheta.
\end{cases}
$$

Bilden wir nun die Werthe von $\dfrac{d\vartheta}{d\xi_1}, \dfrac{d\vartheta}{d\eta_1}, \dfrac{d\vartheta}{d\xi_2}, \dfrac{d\vartheta}{d\eta_2}$, so haben diese sämmtlich gleichen Zähler, nämlich die Determinante $\varDelta$ der Coëfficienten der Gleichungen

$$
\varDelta = \begin{vmatrix}
\varrho_1 & \sigma_1 & -\varrho_2 & -\sigma_2 \\
\sigma_1 & \tau_1 & -\sigma_2 & -\tau_2 \\
\varrho_1\xi_1 + \sigma_1\eta_1 & \sigma_1\xi_1 + \tau_1\eta_1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \varrho_2\xi_2 + \sigma_2\eta_2 & \sigma_2\xi_2 + \tau_2\eta_2
\end{vmatrix}
$$

Nach Ausrechnung dieser Determinante erhält man

$$
\varDelta = -(\sigma_1^2 - \varrho_1\tau_1)(\sigma_2^2 - \varrho_2\tau_2)(\xi_2\eta_1 - \eta_2\xi_1),
$$

der Nenner ist je nach der Variabeln verschieden, nämlich wenn man setzt

$$
A_1 = J\left(\omega_1\xi_2 - \omega_2\xi_1 + (\eta_2\xi_1 - \eta_1\xi_2)\frac{\partial\omega_1}{\partial\eta_1}\right),
$$

$$
B_1 = J\left(\omega_1\eta_2 - \omega_2\eta_1 + (\xi_2\eta_1 - \xi_1\eta_2)\frac{\partial\omega_1}{\partial\xi_1}\right),
$$

$$
A_2 = J\left(\omega_1\xi_2 - \omega_2\xi_1 + (\eta_2\xi_1 - \eta_1\xi_2)\frac{\partial\omega_2}{\partial\eta_2}\right),
$$

$$
B_2 = J\left(\omega_1\eta_2 - \omega_2\eta_1 + (\xi_2\eta_1 - \xi_1\eta_2)\frac{\partial\omega_2}{\partial\xi_2}\right),
$$

so wird der Nenner für

$$
\begin{aligned}
x_1 &: \quad (\sigma_2^2 - \varrho_2\tau_2)(\sigma_1 A_1 + \tau_1 B_1), \\
y_1 &: \quad (\sigma_2^2 - \varrho_2\tau_2)(\varrho_1 A_1 + \sigma_1 B_1), \\
x_2 &: -(\sigma_1^2 - \varrho_1\tau_1)(\sigma_2 A_2 + \tau_2 B_2), \\
y_2 &: -(\sigma_1^2 - \varrho_1\tau_1)(\varrho_2 A_2 + \sigma_2 B_2).
\end{aligned}
$$

Hiernach hebt sich in Zähler und Nenner für x_1, y_1 der Factor $\sigma_2^2 - \varrho_2 \tau_2$, für x_2, y_2 der $\sigma_1^2 - \varrho_1 \tau_1$ und es sind

$$\frac{d\vartheta}{dx_1}, \frac{d\vartheta}{dy_1} = 0 \quad \text{für} \quad \sigma_1^2 - \varrho_1 \tau_1 = 0,$$

$$\frac{d\vartheta}{dx_2}, \frac{d\vartheta}{dy_2} = 0 \quad \text{für} \quad \sigma_2^2 - \varrho_2 \tau_2 = 0,$$

und alle vier Quotienten für

$$\xi_2 \eta_1 - \eta_2 \xi_1 = 0.$$

Da man x_1, y_1; x_2, y_2; α, β als Coordinaten dreier Punkte in einer Ebene betrachten kann, so besagt die letztere Beziehung, dass, wenn diese drei Punkte in einer geraden Linie liegen, die Temperatur, für welche Gleichgewicht besteht, einen Grenzwerth erreicht hat. Einen Grenzwerth erreicht sie auch mit Bezug auf die eine oder andere der beiden Lösungen, wenn $\sigma_\alpha^2 - \varrho_\alpha \tau_\alpha = 0$; $\alpha = 1, 2$ ist. Setzen wir für σ, ϱ, τ die Werthe ein, so wäre also ein Grenzwerth der Temperatur für eine Lösung, etwa die erste, auch erreicht, wenn

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x_1 \partial y_1}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x_1^2}\right)\left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial y_1^2}\right) = 0$$

ist. Die Fläche $\varphi_1 = f(x_1 - \alpha, y_1 - \beta)$ ist dann abwickelbar und die Gleichung zusammen mit der Flächengleichung stellt eine Curve dar, die man als Spinodalcurve bezeichnet. Im Grenzwerth der Temperatur der Lösung also liegen die zusammengehörigen Werthe Φ', x, y auf einer solchen Spinodalcurve. Diese Werthe scheiden das Gebiet, für welches die Lösung für sich gegen die feste Phase im Gleichgewicht sich erhalten kann, von demjenigen, in welchem Gleichgewicht nicht mehr zu bestehen vermag. Wir werden Gleichungen der obigen Art später noch begegnen (vergl. S. 378, 381 und a. a. O.).

71. Das Entropieprincip und die nichtumkehrbaren Vorgänge.

Es ist nicht ganz leicht, nichtumkehrbare Vorgänge scharf zu definiren. Das Wesentliche besteht wohl in Folgendem. Es giebt in der Natur Vorgänge, deren Erfolg man nicht in gleicher Weise aufheben kann, wie man ihn hervorgebracht hat. Ein landläufiges Beispiel hierfür ist der Vorgang der Reibung mit Bezug auf die daraus folgende Wärmeentwickelung; es ist nicht möglich, durch diesen Vorgang Abkühlung hervorzurufen, also vermag man nicht durch den Vorgang Reibung, Erwärmung wieder aufzuheben. Wie man auch zwei Körper gegen einander reiben mag, vorwärts, rückwärts, nach rechts oder nach links, es entsteht immer Wärme. Soll die Wärme wieder entfernt

werden, so muss ein neuer Vorgang zu Hülfe genommen werden, der mit Reibung nichts zu thun hat, wie Abkühlung, Dehnung, Strahlung u. s. f. Wir haben ein solches Beispiel schon kennen gelernt (S. 119). Dieses ist ein Fall, in welchem die Umkehrung gänzlich unmöglich ist.

Es kommt jedoch auch vor, dass die Umkehrung scheinbar zum Theil wenigstens bewirkt werden kann. Wenn ein nicht vollkommen elastischer Körper comprimirt wird, so erleidet er eine zurückbleibende Formveränderung. Diese kann durch Zugkräfte, deren Wirken ja dem der Druckkräfte entspricht, wieder aufgehoben werden. Allein diese Zugkräfte kommen eben neu hinzu, sie sind nicht die Umkehrung der früheren Druckkräfte. Man sieht das aus folgender Ueberlegung. Es wachse der Druck von 0 bis p an. Wir lassen darauf einen Zug wirken, der von 0 bis $-p$ zunimmt, dann ist am Schluss die ganze Kraft $+p-p=0$ wie am Anfang. War der Körper vollkommen elastisch, so genügte der zweite dem ersten entgegengesetzte Vorgang, um diesen Körper in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuversetzen. War er aber unvollkommen elastisch, so behält er einen Theil der Deformation, und es bedarf nun eines weiteren Anwachsens der Zugkraft über $-p$ hinaus, um diesen Theil der Deformation aufzuheben.

Dieses Beispiel ist noch in anderer Beziehung lehrreich. Der zweite Vorgang ist der Art nach genau das Gegenstück des ersten, Zug gegen Druck; auch ist der Körper durch ihn in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt. Wir haben also mit beiden Vorgängen auch hier einen geschlossenen Kreisprocess. Aber der zweite Vorgang dehnt sich quantitativ über den ersten hinaus, er entspricht ihm nur zum Theil; ein Theil von ihm hat in dem ersten Vorgang kein Gegenstück. Dieser Theil ist der neu hinzukommende Vorgang.

Man wäre hiernach versucht, als nicht umkehrbare Vorgänge solche anzusehen, deren hervorgebrachte Veränderungen man nur durch Hinzunahme von Vorgängen entweder ganz anderer Art oder wenigstens anderen Umfanges rückgängig machen kann. Setzt sich auch der ursprüngliche Vorgang mit dem Rückvorgang zu einem geschlossenen Kreisprocess zusammen, so ist dieses gleichwohl ein eigentlicher Kreisprocess nicht, und mir scheint, dass man nicht umkehrbaren Vorgängen überhaupt keine Kreisprocesse zuschreiben darf. Die Kreisprocesse nicht umkehrbarer Vorgänge sind heterogen, sie bestehen aus Vorgängen, die der Art oder dem Umfang nach verschieden sind, während die der umkehrbaren homogen sind oder sein können.

Vielleicht ist das auch die Ansicht, der Herr Duhem hat Ausdruck verleihen wollen[1]. Er giebt erst die gewöhnliche Definition für einen geschlossenen Kreisprocess, wonach nur erforderlich ist, dass die den Zustand des Systems bestimmenden Variabeln von ihren Aus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 37 (1901), S. 91 ff.

gangswerthen zurück zu diesen Ausgangswerthen gebracht werden. Er fügt hinzu, dass bei dieser Definition weder die Geschwindigkeit der Aenderung, noch die Beschleunigung, noch die wirkende Kraft u. s. f. berücksichtigt ist. Wir können allgemeiner sagen, es ist die Art des Vorganges nicht in Betracht gezogen. Er beschränkt nun, wie es auch andere gethan, die Definition dahin, dass nicht allein die Variabeln einschliesslich der Temperatur, sondern auch die diese Variabeln ändernden Kräfte auf die ursprünglichen Beträge zurückgeführt werden sollen. Dem Obigen zufolge dürfte diese Beschränkung Kreisprocesse bei nicht umkehrbaren Vorgängen überhaupt unmöglich machen, worüber später.

Hieraus aber würde sich ergeben, dass die Anwendbarkeit derjenigen thermodynamischen Gleichungen, welche sich auf geschlossene Kreisprocesse beziehen, auf nicht umkehrbare Vorgänge problematisch ist. Hierzu wird der eigentlich Carnot-Clausius'sche Satz für geschlossene Kreisprocesse gehören, den man daher besser für nicht geschlossene Processe ausspricht, in der Form, dass für jeden Process, in welchem vom System bei der Temperatur ϑ Wärmemengen δQ aufgenommen werden, auf dem Wege vom Zustand Z_1 bis zu dem Z_2, welchen die Entropieen S_{Z_1}, S_{Z_2} angehören,

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \frac{\delta Q}{\vartheta} \gtreqless S_{Z_2} - S_{Z_1}$$

ist, wobei die Zeichen $\gtrless$ jedenfalls einem nichtumkehrbaren Vorgange entsprechen. Für einen unendlich wenig umfangreichen Vorgang wäre dann

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} \gtreqless \delta S.$$

Das Zeichen $>$ hat zu stehen, wenn der Vorgang nicht von einem Gleichgewichtszustande aus geschieht (Bd. I, S. 21 ff.). Bei solchen umkehrbaren Vorgängen war

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} = \delta S.$$

Hier bedeutete S die Entropie des Körpers, welcher dem unendlich kleinen Vorgange unterliegt, δQ die Wärmemenge, die er während des Vorganges von aussen aufnimmt, ϑ die Temperatur derjenigen Wärmequelle, die ihm die Wärme liefert, also eines anderen Körpers als er selbst (Bd. I, S. 74). Nur sofern die Temperatur dieses anderen Körpers sich von der des Körpers selbst nur unendlich wenig unterscheiden sollte, konnten wir ϑ auch als die Temperatur dieses Körpers bezeichnen. Streng genommen aber haben wir ϑ durch ϑ' zu ersetzen, falls eben ϑ' die Temperatur der Wärmequelle

bedeutet, die während des Vorganges keiner anderen Aenderung erliegen darf als eben nur der Wärmeabgabe.

Ganz dasselbe gilt auch für den Fall eines nicht umkehrbaren Vorganges, also ist eigentlich

$$\frac{\delta Q}{\vartheta'} \gtreqless \delta S.$$

Da nun δQ die von der Wärmequelle verlorene Wärme bedeutet, so hat man auch hierin eine Schwierigkeit gesehen, dass eine Ungleichung zwischen zwei Grössen bestehen soll, die sich auf verschiedene Körper beziehen, eine auf den Körper, der den Vorgang durchmacht, die andere auf den Körper, der sich ganz passiv verhält und nur die Wärme hergiebt, die jener im Vorgang aufnimmt. Diese Schwierigkeit verschwindet natürlich, wenn man das Entropieprincip in seiner eigentlichen Form ausspricht, dass nämlich in jedem abgeschlossenen, im Gleichgewicht befindlichen System von Körpern, für jeden beliebigen möglichen Vorgang, der alle oder irgend welche einzelne dieser Körper betrifft, die Aenderung der Gesammtentropie aller Körper Null oder negativ ist. Die Wärmequellen gehören dann eben zu diesem System, und indem man diese keine anderen Aenderungen durchmachen lässt, als dass sie lediglich Wärme abgeben oder aufnehmen, bekommen ihre besonderen Entropieen den einfachen Ausdruck $\frac{-\delta Q}{\vartheta}$, mit dem sie in die Summe aller Entropieen eingehen. Der Entropiesatz betrifft also eigentlich rein interne Verhältnisse, genau so wie der Energiesatz. In einem System von Körpern kann aber Gleichgewicht (im weitesten Sinne des Wortes genommen) gar nicht bestehen, wenn nicht alle Körper gleiche Temperatur haben, es sei denn, dass einige Körper von einer, Wärme absolut nicht durchlassenden und nicht strahlenden, Hülle umgeben sind. So bedeutet ϑ die Temperatur des Systems überhaupt, und diese Grösse kommt allen Körpern zu, den den Vorgängen unterworfenen ebenso, wie den als Wärmequellen im oben bezeichneten Sinne anzusehenden. Haben wir aber Körper im System, welche ihre besondere Temperatur besitzen und behalten können, die also thermisch von den übrigen Körpern absolut isolirt sind, so kann das Gleichgewicht zwar auch dann noch bestehen. Aber für diese Körper gehören Wärmeaufnahmen oder Wärmeabgaben zu den nicht möglichen Vorgängen. Sie können darum nicht mit den anderen zusammen behandelt werden und müssen als solche für sich, getrennt von dem übrigen Theil des Systems, untersucht werden. Sei also die Entropieänderung im nicht isolirten Theil δS_1, die im isolirten δS_2, so hätten wir bei solcher getrennten Behandlung

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta} \gtreqless \delta S_1,$$

$$0 \gtreqless \delta S_2.$$

Da also δS_2 mindestens Null, im allgemeinen aber bei Vorgängen wenigstens positiv ist, so muss, wenn schon $\frac{\delta Q_1}{\vartheta} \leqq \delta S_1$ ist, a fortiori diese Grösse $\leqq \delta S_1 + \delta S_2$ sein, also haben wir für Vorgänge auch

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta} \leqq \delta S_1 + \delta S_2,$$

oder im ganzen System

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} \leqq \delta S.$$

Der Satz bleibt also für Vorgänge bestehen und kann auch für Gleichgewichte bestehen bleiben. Gleichwohl darf er so nicht angewendet werden, weil eben ϑ nur die Temperatur der nicht isolirten Theile zu bedeuten braucht. Das Princip wäre also in der That zu beschränken auf Systeme, die nicht isolirte Körper umfassen. Dann fällt die Schwierigkeit der Interpretation fort.

Zugleich ergiebt sich, dass isolirte Körper immer nur einzeln behandelt werden können, niemals in Verbindung mit isolirten oder nicht isolirten Körpern. Ebenso Vorgänge, die so rasch geschehen, dass ihnen gegenüber die Körper als isolirt zu betrachten sind, eben weil auch in diesem Falle die Temperaturen völlig willkürlich sind und mit den Temperaturen der Umgebung in gar keiner Beziehung zu stehen brauchen.

Das betrifft jedoch alles nur Vorgänge, die von einem Gleichgewichtszustande heraus geschehen (woselbst alle nicht isolirten Körper gleiche Temperatur haben müssen) und sich auf ein unendlich kleines Ergebniss beziehen. Untersuchen wir nur Gleichgewichtszustände, so bedarf es nichts mehr. Gehen wir aber darüber hinaus, so müssen eben die Entropieen der einzelnen Körper für sich verfolgt werden; nicht bloss die der sich ändernden, sondern auch die der Wärmequellen und dann ist z. B. für zwei Körper, wovon einer Wärmequelle ist, durchaus zu schreiben

1) $$\int \frac{\delta Q}{\vartheta'} \gtreqless \int \delta S$$

und ϑ' ist die Temperatur der Wärmequelle und kann sich ganz anders ändern, als die des Körpers. Ist z. B. der Wärmewerth der Wärmequelle so gross, dass seine Temperatur durch die Wärmeabgabe (oder Wärmeaufnahme) gar nicht beeinflusst wird, so hat man

2) $$\frac{Q}{\vartheta'} \gtreqless \int \delta S,$$

woselbst Q absolut die ganze im Vorgang von der Wärmequelle abgegebene Wärme bedeutet. Wird andererseits die Temperatur der Wärmequelle durch irgend welche Mittel stets gleich derjenigen des Körpers gehalten, so ist

3) $$\int \frac{\delta Q}{\vartheta} \gtreqless \int \delta S,$$

und so fort, je nach der Art, wie die Temperatur der Wärmequelle selbst variirt oder variirt wird.

Erleidet gar die Wärmequelle andere Aenderungen als bloss solche des Wärmeinhaltes, dann kommt für seine Entropieänderung ausser der Grösse $\frac{-\delta Q}{\vartheta}$ noch ein anderer Betrag in Frage, der eben von den anderen Aenderungen herrührt. Kurz, wollen wir genauer verfahren, so müssen wir das Entropieprincip so aussprechen:

Es sei ein völlig isolirtes System aus n gegen einander nicht isolirten Körpern gegeben. Die ganzen Entropieänderungen der einzelnen Körper seien δS_1, δS_2, ..., δS_n, so ist zunächst

4) $$\delta S_1 + \delta S_2 + \cdots + \delta S_n \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} 0.$$

Die Zeichen $\leqq$ haben Bezug auf Gleichgewicht, die $\gtreqless$ auf Veränderung.

Trennt man die Entropieänderung in Folge Aenderung des Wärmeinhaltes von derjenigen in Folge anderer Aenderung der Körper und nennen wir erstere allgemein $\delta S'$, letztere $\delta S''$, so wäre hiernach

5) $$\sum \delta S_k'' \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} -\sum \delta S_k'.$$

Nun sei die von einem der Körper abgegebene Wärmemenge $-\delta Q'$ (die aufgenommene also $+\delta Q'$), so wird hypothetisch angesetzt:

6) $$\delta S_k' = -\frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k},$$

demnach

7) $$\sum \delta S_k'' \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} \sum \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k}.$$

Da es sich nur um innere Vorgänge handelt, so müssen Wärmeausgabe und Wärmeaufnahme sich entsprechen. Im ganzen ist also ausserdem

8) $$\Sigma\, \delta Q_k' = 0.$$

Wenn der Zustand, von dem wir ausgehen, Gleichgewichtszustand ist, muss ferner sein $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \ldots = \vartheta_n = \vartheta$, falls ϑ die Temperatur des Systems bedeutet. Alsdann ist

9) $$\Sigma\, \delta S_k'' \leqq 0.$$

Ist ein Gleichgewicht möglich, so zeigt es sich unabhängig von den möglichen Wärmevorgängen.

Für jeden endlichen Vorgang ist

10) $$\left\{\begin{array}{l} \sum \int \delta S_k'' \geqq \sum \int \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k} \\ \sum \int \delta Q_k' = 0. \end{array}\right.$$

In umkehrbaren Vorgängen haben wir

11) $$\sum \int \left(\delta S_k'' - \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k}\right) = 0, \quad \sum \int \delta Q_k' = 0.$$

Bestehen somit die möglichen Vorgänge nur in umkehrbaren Vorgängen, so ist im Gleichgewicht wegen $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \ldots = \vartheta_k$ die Entropie ein Maximum. Wenn kein Gleichgewicht stattfindet, haben wir nach dem Lagrange'schen Verfahren die eine Gleichung

12) $$\sum \int \left(\delta S_k' - \frac{\delta Q_k'}{\vartheta_k} + \lambda\, \delta Q_k'\right) = 0,$$

von der man ebenfalls ausgehen kann.

In nicht umkehrbaren Vorgängen bleibt es bei den zwei Beziehungen. Wir sehen ferner, dass für solche Vorgänge allgemein vollständige Wiederherstellung des Ausgangszustandes wahrscheinlich ausgeschlossen ist, wenn nicht neue Vorgänge eingeführt werden, die von den ursprünglichen mindestens dem Umfange nach verschieden sind. Solche Vorgänge werden in der Regel die Mitwirkung neuer Körper erfordern. Vorgänge und Körper treten während des Gesammtvorganges oder nach Ablauf der ursprünglichen Vorgänge neu ein, in Folge dessen sind die obigen Gleichungen wiederholt nach einander anzuwenden und gegebenen Falls mit immer neuen Gesetzen, welche die einzelnen Aenderungen regeln.

Anders weiss ich das Entropieprincip und seine allgemeine Anwendung nicht zu deuten. Und eigentlich enthält es zwei Principe. Eines von der Existenz einer solchen Function wie die Entropie, welche im absoluten Gleichgewicht eines Systems stets ein Maximum ist. Das andere von der absoluten Gleichheit desjenigen Theiles dieser Func-

tion, der allein vom Wärmeaustausch abhängt, mit dem Quotienten der Wärmeabgabe durch die Temperatur des die Wärme abgebenden Körpers.

Hinsichtlich des Gleichgewichtes bei nicht umkehrbaren Vorgängen ist Folgendes zu bemerken. Es giebt nicht umkehrbare Vorgänge, die stets eintreten, wenn sie möglich sind, so Wärmebewegung, wenn sie möglich ist. Das sind also die natürlichen nicht umkehrbaren Vorgänge, und eigentlich sind alle natürlichen Vorgänge nach unserer Auffassung nicht umkehrbar. Solchen möglichen natürlichen Vorgängen gegenüber kann ein Gleichgewicht entweder überhaupt nicht bestehen, wie im Beispiel der Wärmeleitung oder Wärmestrahlung; oder es besteht zwar, jedoch labil, wie z. B. bei Explosionsvorgängen, so dass jedenfalls die Vorgänge zu stabileren Verhältnissen führen. Es scheint aber auch nicht umkehrbare Vorgänge zu geben, die zwar möglich sind, aber darum noch nicht einzutreten brauchen. Ich erinnere an die Reibung; zwei Körper, die sich berühren, reiben noch nicht an einander, selbst dann noch nicht, wenn sie sich bewegen, während sie in Berührung bleiben; die Reibung beginnt erst, wenn sie sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen. Also möglich ist die Reibung, sie tritt aber nicht ohne weiteres ein. Aber, kann man sagen, die Vorbedingung der Möglichkeit ist eben die Verschiedenheit der Geschwindigkeit der beiden sich berührenden Körper, wie die der Wärmebewegung die Verschiedenheit der Temperatur. So gedeutet, dürfte ein Gleichgewicht nicht umkehrbaren Vorgängen gegenüber überhaupt nicht bestehen. Und in der That ist ein Gleichgewicht ein Zustand, aus welchem ein System nicht von selbst herausgeht, und in den das System zurückkehrt, wenn es gezwungen worden ist, ihn zu verlassen. So giebt es möglichen natürlichen Vorgängen gegenüber kein Gleichgewicht, wenn man unter „möglich“ versteht, dass die Bedingungen vorhanden sind, welche die natürlichen Vorgänge hervorrufen können.

Dass eine derartige Behauptung, wie man sie öfter aufgestellt findet, zu weit geht, ist klar, denn man kann sie ebenso gut auf umkehrbare Vorgänge anwenden. Man muss das Wort „möglich“ anders auffassen, nur als „nicht ausgeschlossen“. Dann kann Gleichgewicht auch mit Bezug auf nicht umkehrbare Vorgänge bestehen. Treten aber solche Vorgänge ein, so kann das System nie in seinen ursprünglichen Zustand von selbst zurückkehren und auch nicht wieder durch Umkehrung jener Vorgänge zurückgebracht werden. Die Vorgänge spielen sich ab, so lange ein Anlass hierzu vorhanden ist; ist der Anlass zu Ende, so hat das System einen neuen Zustand erreicht, in dem es verbleibt. Und, wie das Entropieprincip besagt, hat es in diesem neuen Zustande eine grössere Entropie als im Ausgangszustande. Allein dieses lehrt auch, dass mit Bezug auf nicht umkehrbare Vorgänge das Studium des Gleichgewichtes nicht die Bedeutung hat, wie bei den

umkehrbaren. Hier kommt wesentlich die Untersuchung der Vorgänge selbst in Frage, also die thermodynamische Kinetik, als Gegenstück zu der thermodynamischen Statik, welche wieder besonders für umkehrbare Vorgänge Interesse hat.

Die Beziehungen, welche das Entropieprincip nach Carnot-Clausius liefert, bestehen nur für umkehrbare Vorgänge in Gleichungen, für nicht umkehrbare können sie ebenfalls Gleichungen sein, im Allgemeinen jedoch haben wir es mit Ungleichungen oder Vergleichungen zu thun. Dieses hat nun von je Schwierigkeiten bereitet, und es ist versucht worden, diesen durch andere Fassung jenes Principes zu entgehen. Der Weg, auf dem das zu geschehen hat, scheint nahe zu liegen. Weil nämlich für jeden nicht umkehrbaren Vorgang

$$\frac{\delta Q}{\vartheta} \leqq \delta S$$

ist, so wird man setzen

13) $$\delta Q = \vartheta \delta S - \delta a,$$

woselbst δa positiv oder Null ist, und es kommt darauf an, für δa plausibele Annahmen zu machen. Aus der Gleichung folgt jedoch noch

14) $$\delta Q + \delta a = \vartheta \delta S.$$

Nun ist für jeden umkehrbaren Vorgang $\delta a = 0$, für jeden nicht umkehrbaren aber positiv, und da aufgenommene Wärmen positiv gerechnet sind, so hat man:

In einem nicht umkehrbaren Vorgang wird weniger Wärme aufgenommen und mehr Wärme abgegeben, als in einem umkehrbaren, der, von dem gleichen Zustande ausgehend, zu dem gleichen Zustande hinführt.

Im Gleichgewichtszustande haben wir umgekehrt

15) $$\delta Q = \vartheta \delta S + \delta a,$$

wo abermals δa Null oder positiv ist.

Besteht Gleichgewicht mit Bezug sowohl auf einen umkehrbaren Vorgang, als auf einen nicht umkehrbaren Vorgang, so wird die gleiche Störung des Gleichgewichtes (gemessen durch die Entropieänderung) beim nicht umkehrbaren Vorgang mit grösserer Wärmeaufnahme und geringerer Wärmeabgabe geschehen, als beim umkehrbaren.

Diese beiden Sätze sind ein Ausdruck des Entropieprincips für nicht umkehrbare Vorgänge. Es handelt sich nun darum, Annahmen über diesen Unterschied in der Wärmeaufnahme bezw. -Abgabe zu machen. Wir verdanken eine sehr schöne Untersuchung nach dieser

Richtung hin Herrn O. Wiedeburg[1]). Doch sind auch Arbeiten von Herrn v. Wesendonck[2]), Duhem[3]) und Anderen zu erwähnen.

Die Grösse δa ist zu bestimmen mit Bezug auf umkehrbare Vorgänge gleichen Erfolges. Dass es solche umkehrbare Vorgänge giebt, zweifelt der erstgenannte Forscher an. Genauer ausgedrückt bezweifelt er, dass die Entropie bei nicht umkehrbaren Vorgängen sich so ändert, wie bei umkehrbaren, und der Erfolg besteht eben in der Entropieänderung. Sind z. B. die Variabeln p, v, ϑ, so wäre bei umkehrbaren Vorgängen S eine Function zweier derselben, etwa p, ϑ, und zwar immer der jeweiligen Werthe dieser Grössen. Kann man nun den Erfolg eines jeden nicht umkehrbaren Vorganges auch durch einen umkehrbaren erzielen, so folgt hieraus, da über den Umfang der Vorgänge nichts gesagt ist, dass auch der Erfolg eines beliebigen Theiles eines nicht umkehrbaren Vorganges durch einen umkehrbaren gleichen Ausgangs- und Endzustandes erreicht zu werden vermag. Hieraus aber ergiebt sich dann, dass auch in nicht umkehrbaren Vorgängen die Entropie Function nur der jeweiligen Werthe der Variabeln ist, wie in umkehrbaren. Bedenkt man, wie verschieden umkehrbare Vorgänge sind von nicht umkehrbaren, so wird man allerdings ein solches Verhältniss für wenig wahrscheinlich halten. Doch kommt es augenblicklich darauf nicht an.

Gehen wir von einem umkehrbaren Vorgange aus, so ist

$$\delta Q = \vartheta' \delta S.$$

Es bedeutet aber δQ eine Energiezufuhr, und diese soll sich also darstellen als das Product der Temperatur der die Wärme abgebenden Quelle und der Entropievermehrung des Körpers. Herr Wiedeburg betrachtet deshalb, in welcher Weise solche Energiezufuhren in anderen, nicht auf unmittelbarer Wärmezufuhr beruhenden Vorgängen berechnet werden, um ein Analogon zu gewinnen. Wird einem Condensator, dessen Potential φ ist, plötzlich die Elektricitätsmenge dq zugeführt, so steigt seine Energie um $dE = \varphi\, dq$. Da die Elektricitätsmenge in gleicher Weise abgeführt werden kann, ist dieses ein umkehrbarer Vorgang, und in der That kann dq positives und negatives Zeichen haben. $dE = \varphi dq$ entspricht also der thermodynamischen Gleichung $dQ = \vartheta dS$ für umkehrbare Vorgänge. Wenn wir nun die Elektricitätsmenge mittelst eines Drahtes aus einer Stromquelle zuführen, so entspricht jeder Elektricitätsmenge dq zugleich in

---

[1]) Wiedem. Ann. Bd. 61, S. 705; Bd. 62, S. 652; Bd. 63, S. 154; Bd. 64, S. 519; Bd. 69, S. 66; Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 758; Bd. 5, S. 513; Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 29, S. 28.

[2]) Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 746.

[3]) Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. Paris, A. Hermann, 1896, und a. O., die bald zu erwähnen sind.

der Stromleitung, deren Widerstand w sein mag, eine Energiezufuhr in Form von Wärme, deren Werth $w\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt$ ist, falls dt das Zeitelement bedeutet, während dessen die Elektricitätszufuhr dq stattfindet. Wir haben dann für die ganze Energieänderung

a) $$dE = \varphi dq + w\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt.$$

Der erste Theil ist umkehrbar, der andere aber nicht, denn lasse ich die Elektricitätsmenge dq durch den Draht zurückfliessen, so fällt zwar φdq auf Null, aber $w\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt$ wächst um den gleichen Betrag an. Wir haben also im Ganzen einen nicht umkehrbaren Vorgang und für diesen eine Gleichung, welche die Erweiterung der Gleichung für einen umkehrbaren Vorgang darstellt. Der Vorgang spielt zwischen der Stromquelle einerseits und der Leitung mit Condensator andererseits. Die Stromquelle ist mit der Wärmequelle zu vergleichen, sie giebt die Energie dE ab.

Gehen wir zur Vergleichung mit dem Entropieprincip über, so wäre also dE zu ersetzen durch dQ, φ durch ϑ, ferner dq durch δS, also $\left(\frac{dq}{dt}\right)^2$ durch $\left(\frac{dS}{dt}\right)^2$, und indem unter ω ein positiver Factor verstanden wird (entsprechend dem Widerstande w), wäre für nicht umkehrbare thermische Processe

16) $$dQ = \vartheta dS + \omega\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

ϑ ist die Temperatur des betreffenden Körpers, S seine Entropie, w eine von seinem Zustande abhängige Grösse. Nun ist aber für die Wärmequelle, welche die Wärme dQ abgiebt, wenn die ihr zugehörigen Grössen durch Accente ausgezeichnet werden,

$$dQ' = -dQ = \vartheta' dS' + w'\left(\frac{dS'}{dt}\right)^2 dt.$$

Für umkehrbare Vorgänge aber ist $dS + dS' = 0$, also $dS' = -dS$. Das führt Herr Wiedeburg in die obige Gleichung ein, ferner setzt er auch $\left(\frac{dS'}{dt}\right)^2 = \left(\frac{dS}{dt}\right)^2$ und erhält so

17) $$dQ = \vartheta' dS - \omega'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

was eben das Carnot-Clausius'sche Princip für nicht umkehrbare Vorgänge, ausgedrückt durch eine Gleichung, sein soll.

Mir scheint aber, indem $dS' = -dS$ auch in die Gleichung für nicht umkehrbare Vorgänge eingetragen wird, gerade der Grundsatz

wieder eingeführt zu sein, den Herr Wiedeburg vermeiden wollte, nämlich, dass nicht umkehrbare Vorgänge hinsichtlich der Entropieänderung mit umkehrbaren Vorgängen verglichen werden können. Noch zweifelhafter ist mir die Berechtigung, $\left(\frac{dS'}{dt}\right)^2$ durch $\left(\frac{dS}{dt}\right)^2$ zu ersetzen. Indessen befinden wir uns im Reiche der Hypothesen, und als hypothetische Gleichung kann die obige Wiedeburg'sche zunächst acceptirt werden.

Charakteristisch ist in dieser Gleichung, dass die momentane Wärmeaufnahme nicht mehr allein von der momentanen Entropieänderung abhängt, sondern auch von der Geschwindigkeit dieser Aenderung, und zwar so, dass die Wärmeaufnahme für eine bestimmte Entropieänderung um so geringer ist oder zu sein braucht, je grösser die Geschwindigkeit der Entropieänderung ist, und umgekehrt die Wärmeabgabe um so grösser, wenigstens bei natürlichen Vorgängen, wofür dS positiv ist.

Herr Wiedeburg erweitert noch seine Theorie in folgender Weise.

Neben den thermischen, durch die Variabeln ϑ und S charakterisirten Vorgängen sollen noch andere durch Variabele L und M bestimmte bestehen, L entspreche ϑ, M entspreche S. Dann setzt er

$$
18)\quad \begin{cases} c'd\vartheta = dS - k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g'dM + \gamma'\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt, \\ c''dL = dM - k''\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - g''dS + \gamma''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt. \end{cases}
$$

c', k', g', γ'; c'', k'', g'', γ'' sind Grössen, die von dem Zustande des Körpers abhängen, unter anderem auch von ϑ und L. Wenn man nun aus diesen Gleichungen dS und dM berechnet, so folgt:

$$
19)\quad \begin{cases} dS = \dfrac{c'd\vartheta + k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - \gamma'\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt}{1 - g'g''} \\ \qquad + \dfrac{\left[c''dL + k''\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - \gamma''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt\right] g'}{1 - g'g''}, \\ dM = \dfrac{c''dL + k''\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - \gamma''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt}{1 - g'g''} \\ \qquad + \dfrac{\left[c'd\vartheta + k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - \gamma'\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt\right] g''}{1 - g'g''}. \end{cases}
$$

Da die Grössen c', k', ... noch völlig willkürlich sind, so setzt Herr Wiedeburg zwischen vier von ihnen eine Beziehung fest, nämlich:

20) $$\frac{g'}{c'} = \frac{g''}{c''} = r,$$

dann wird

21) $$\begin{cases} (1 - g' g'') dS = c' d\vartheta + c' c'' r dL + \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt (k' - g' \gamma'') \\ \qquad - \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt (\gamma' - g' k''), \\ (1 - g' g'') dM = c'' dL + c' c'' r d\vartheta - \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt (\gamma'' - g'' k') \\ \qquad + \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt (k'' - g'' \gamma') \end{cases}$$

und nach Multiplication mit ϑ bezw. L und Addition

$$(1 - g' g'') (\vartheta dS + L dM) = d\left(\frac{c' \vartheta^2 + c'' L^2}{2}\right) + c' c'' r d(\vartheta L)$$
$$+ \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt [\vartheta (k' - g' \gamma'') - (\gamma'' - g'' k') L]$$
$$- \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt [\vartheta (\gamma' - g' k'') - (k'' - g'' \gamma') L].$$

Die beiden rechts stehenden Glieder der ersten Zeile geben das Differential

$$d\left(\frac{c'}{2} \vartheta^2 + c' c'' r (\vartheta L) + \frac{c''}{2} L^2\right).$$

Setzen wir hiernach

22) $$\begin{cases} \left(\frac{c'}{2} \vartheta^2 + c' c'' r \vartheta L + \frac{c''}{2} L^2\right) \frac{1}{1 - g' g''} = A, \\ [(k' - g' \gamma'') \vartheta - (\gamma'' - g'' k') L] \frac{1}{1 - g' g''} = - \omega_S, \\ [(\gamma' - g' k'') \vartheta - (k'' - g'' \gamma') L] \frac{1}{1 - g' g''} = + \omega_L, \end{cases}$$

so wird

$$dA = \vartheta dS + L dM + \omega_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + \omega_L \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt.$$

Die Grösse dA zerfällt hiernach in zwei Theile:

23) $$\begin{cases} dA_1 = \vartheta dS + \omega_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \\ dA_2 = L dM + \omega_L \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt. \end{cases}$$

Wenn es sich um umkehrbare Vorgänge handelt, ist $dA_1 = \vartheta dS$. $dA_2 = LdM$, also entsprechend, dA_1, dA_2 einer zugeführten Energie. Diese Bedeutung muss auch bestehen, wenn es sich um nicht umkehrbare Vorgänge handelt. Nun seien, wie immer, bei dem Vorgang zwei Körper betheiligt, für welche die betreffenden Grössen durch Accente unterschieden werden. Dann nimmt Herr **Wiedeburg** an, dass unter allen Umständen

24) $$\begin{cases} dS' + dS = 0, & dM' + dM = 0, \\ dA'_1 + dA_1 = 0, & dA'_2 + dA_2 = 0 \end{cases}$$

ist. Die erste dieser vier Bedingungen besagt wieder, dass im nicht umkehrbaren Vorgange die thermodynamische Entropie sich so ändert wie im umkehrbaren; die zweite spricht das nämliche für die dem nicht thermodynamischen Theil angehörige Entropie M aus. Die beiden letzten Gleichungen besagen nur, dass die Energieübertragung lediglich zwischen den beiden Körpern geschehen soll, von denen einer die Energiequelle zur Abgabe oder Aufnahme von Energie ist. Wir bekommen aber hiernach abermals unsere frühere Gleichung

25) $$dA_1 = -dA'_1 = \vartheta' dS - \omega'_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Also führen die Gleichungen 18), 20), 24) ebenfalls zur Gleichung 17), welche den **Carnot-Clausius**'schen Satz für alle Vorgänge in Form einer Gleichung darstellen soll.

Es darf nicht unterlassen werden hinzuzufügen, dass der genannte Forscher die angesetzte Beziehung $dS' + dS = 0$ anders deutet, als hier geschehen ist. Er meint, sie besage, dass die Entropie durch nicht umkehrbare Vorgänge **keine** Vermehrung erfahre, das Princip der Vermehrung der Entropie also nicht anzuerkennen sei. Diese Deutung halte ich nicht für genügend begründet, und kann sie dafür nicht halten nach der Art, wie die Beziehung eingeführt wird (S. 361).

Hier möchte ich erst auf zwei eigenartige Folgerungen aufmerksam machen, zu denen diese Theorie führt.

Für den die Wärme aufnehmenden Körper ist, indem für ω_L gesetzt wird ω,

$$dQ = \vartheta dS + \omega \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Für die Wärmequelle dagegen

$$dQ' = -dQ = -\vartheta' dS + \omega' \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Ziehen wir die letzte Gleichung von der ersten ab und dividiren sie durch 2, so ergiebt sich

26) $$dQ = \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} dS + \frac{\omega - \omega'}{2} \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Ist nun $\omega = \omega'$, so wird, indem man $\frac{\vartheta + \vartheta'}{2} = \bar{\vartheta}$ setzt,

27) $$dQ = \bar{\vartheta} dS.$$

Daraus folgt: Zwischen zwei gleichen Körpern, selbst wenn sie verschieden temperirt sind, kann ein nicht umkehrbarer Vorgang gar nicht oder nur unter der Bedingung eines umkehrbaren Vorganges stattfinden, mit einer Wärmequelle, deren Temperatur das Mittel der Temperatur der beiden Körper darstellt. Beispielsweise würde der gewöhnliche Vorgang der Wärmebewegung, wenn er sich zwischen zwei gleichen Körpern abspielt, nach dem Gesetze der umkehrbaren Vorgänge erfolgen, und es gälte überhaupt auch für umkehrbare Vorgänge die Beziehung

28) $$dQ = \bar{\vartheta} dS,$$

sobald die Körper gleich sind, und die

29) $$\delta Q < \bar{\vartheta} dS,$$

wenn die Körper ungleich sind. Es ist zu wenig über nicht umkehrbare Vorgänge bekannt, als dass man sich über einen solchen Schluss bestimmt äussern könnte, er scheint mir jedoch nicht zu Gunsten jener Theorie zu sprechen.

Wenn ferner der Vorgang zwischen den beiden Körpern sich adiabatisch abspielt, so scheidet einer der Körper — derjenige, der nur als Wärmequelle dient — eigentlich überhaupt aus, es kommt nur der Körper in Betracht, der den Vorgang durchmacht, dann aber ist die Gleichung 17), in der ϑ' und ω' sich gerade auf den passiven Körper beziehen, nicht recht verständlich, da es jeder beliebige Körper sein könnte, d. h. da ϑ' und ω' dann völlig beliebig sind. Wir müssen dann haben $dS = 0$ und $\frac{dS}{dt} = 0$, d. h. nicht umkehrbare Vorgänge verlaufen nach den Gesetzen umkehrbarer Vorgänge, wenn sie adiabatisch geschehen. Auch das scheint mir wenig wahrscheinlich zu sein.

Wie die Theorie auf noch mehr besondere Vorgänge als zwei zu erweitern ist, braucht nicht mehr dargelegt zu werden. Herr Wiedeburg hat sie noch auf drei Vorgänge ausgedehnt, die Rechnungen sind ebenso geführt wie für zwei Vorgänge. Die Gleichungen unter 18), welche der genannte Forscher „Zustandsgleichungen" nennt, haben immer die nämliche Form. Sind die für die einzelnen Vorgänge der Entropie entsprechenden Grössen M_1, M_2, M_3 u. s. f., die der Temperatur entsprechenden L_1, L_2, L_3 u. s. f., so kann man das System der Zustandsgleichungen schreiben:

$$30)\left\{\begin{aligned} c'\,d\vartheta &= dS - k'\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g_1'\,dM_1 + \gamma_1'\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 dt - g_2'\,dM_2 \\ &\qquad + \gamma_2'\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2 dt \ldots. \\ c''dL_1 &= dM_1 - k''\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 dt - g_1''\,dS + \gamma_1''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g_2''\,dM_2 \\ &\qquad + \gamma_2''\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2 dt \ldots, \\ c'''dL_2 &= dM_2 - k'''\left(\frac{dM_2}{dt}\right)^2 dt - g_1'''\,dS + \gamma_1'''\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - g_2'''\,dM_1 \\ &\qquad + \gamma_2'''\left(\frac{dM_1}{dt}\right)^2 dt \ldots \end{aligned}\right.$$

u. s. f.

Die Grössen ϑ_1, L_1, L_2, L_3, ..., nennt Wiedeburg, einer von Ostwald eingeführten Bezeichnung folgend, Intensitätsgrössen.

Zwischen den Coëfficienten bestehen zunächst Bedingungsgleichungen, welche es, wie im Falle zweier Vorgänge, ermöglichen, die eingeführte Energie als Differential einer quadratischen Function der Variabeln ϑ, L_1, L_2, ... darzustellen. Herr Wiedeburg nimmt noch andere Relationen als wahrscheinlich an, unter anderem solche, welche besagen, dass die „Widerstandsgrössen" $\omega_1, \omega_2, \ldots$ unabhängig sind von der jeweiligen Intensitätsgrösse desjenigen Vorganges, mit dessen Differentialquotienten (ins Quadrat erhoben) das betreffende ω multiplicirt ist. Für zwei Vorgänge haben wir hiernach gemäss Gleichungen 20) und 22)

$$31)\quad\left\{\begin{aligned} \frac{g'}{c'} &= \frac{g''}{c''} = r, \\ k' - g'\gamma'' &= 0, \\ k'' - g''\gamma' &= 0. \end{aligned}\right.$$

Aus dieser Beziehung folgt

$$k' = rc'\gamma'', \qquad k'' = rc''\gamma'$$

und es werden die Widerstandscoëfficienten nach den beiden letzten Gleichungen unter 22)

$$32)\qquad \omega_S = \gamma''\,L, \qquad \omega_L = \gamma'\,\vartheta.$$

Ich ändere nun die Zeichen etwas, indem ich die Accente durch ebenso viele Zahlindices ersetze. Wir bekommen alsdann an Stelle des Gleichungssystemes 18)

$$
33)\quad \begin{cases} c_1\, d\vartheta = dS - r c_1 \gamma_2 \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - r c_1\, dM + \gamma_1 \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt, \\ c_2\, dL = dM - r c_2 \gamma_1 \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - r c_2\, dS + \gamma_2 \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \end{cases}
$$

worin nur noch fünf Coëfficienten vorhanden sind.

Das System 23) geht über in

$$
34)\quad \begin{cases} dA_1 = \vartheta\, dS + \gamma_2 L \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt, \\ dA_2 = L\, dM + \gamma_1 \vartheta \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt, \end{cases}
$$

und der Hauptsatz in

$$
35)\quad dQ = \vartheta' dS - \gamma_2' L' \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,
$$

woselbst wieder ϑ', γ_2', L' sich auf die Wärmequelle bezieht.

Die ω sind als Widerstandscoëfficienten bezeichnet worden, sie entsprechen dem w, welches in der Gleichung a) für Uebertragung elektrischer Energie vertreten ist. Bedeutet also in unseren jetzigen thermodynamischen Beziehungen M eine diese Uebertragung in derselben Weise ergebende Grösse, wie die Entropie bei thermischen Uebertragungen, so wäre ω_2 überhaupt mit w zu verwechseln. Nun soll $\omega_2 = \gamma_1 \vartheta$ sein. Das bedeutet, der elektrische Widerstand von festen Metallen wächst proportional der absoluten Temperatur, und das entspricht bekanntlich sehr annähernd der Erfahrung. Zugleich ist für diesen Fall $L = \varphi =$ dem elektrischen Potential, und da $\omega_1 = \gamma_2 \varphi$ ist, so würde der thermische Leitungswiderstand proportional dem elektrischen Potential wachsen, zu dem das Metall geladen ist. Dieser Schluss ist noch nicht geprüft und lässt sich auch nach Wiedeburg, angesichts des ausserordentlich hohen Potentials der Erde, gegen welches alle erreichbaren Potentiale bei geladenen Metallen nur gering sind, auch nicht hinlänglich prüfen. Jedenfalls glaubt der genannte Forscher, dass seinen Annahmen von der Erfahrung nicht widersprochen wird.

Als zweites Beispiel für den Fall zweier Vorgänge diene ein ebenfalls von Herrn Wiedeburg gegebenes. Ein an einem Ende eingespannter Stab werde an seinem unteren Ende tordirt und erfahre zugleich Wärmeänderungen. Neben ϑ, S muss von den anderen Variabeln M der Torsionswinkel, L das Drehungsmoment der Torsionselasticität sein. Wir nennen den Torsionswinkel ψ, das Torsionsmoment T und haben also

$$c_1 d\vartheta = dS - rc_1\gamma_2\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt - rc_1 d\psi + \gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt,$$

$$c_2 dT = d\psi - rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt - rc_2 dS + \gamma_2\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt.$$

Für constantes S, also ohne Rücksicht auf die Wärmevorgänge, folgt hieraus

$$c_2(dT)_S = d\psi - rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt,$$

also

$$d\psi = c_2(dT)_S + rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt.$$

Setzen wir einmal $(dT)_S = +\delta$, ein andermal $(dT)_S = -\delta$ und bezeichnen die zugehörigen $d\psi$ mit $d\psi_+$ und $d\psi_-$, so ergiebt sich

$$d\psi_+ = +c_2\delta + rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi_+}{dt}\right)^2 dt$$

$$d\psi_- = -c_2\delta + rc_2\gamma_1\left(\frac{d\psi_-}{dt}\right)^2 dt.$$

Hieraus folgt, dass die beiden $d\psi$ nicht entgegengesetzt gleich sind, vielmehr ist

$$d\psi_+ + d\psi_- = rc_2\gamma_1\left[\left(\frac{d\psi_+}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\psi_-}{dt}\right)^2\right]dt.$$

Diese Ungleichheit ist kein neues Ergebniss, sondern eben schon in der Annahme, dass der Torsionsvorgang ein nicht umkehrbarer sein soll, enthalten. Sie muss aber so verstanden werden, dass der Torsionswinkel nicht wieder auf seinen ursprünglichen Betrag zurückgebracht werden kann, wenn man die gleiche Torsionskraft in entgegengesetzter Richtung wirken lässt, ganz so wie bei Deformationen mit „dauernden" Formveränderungen.

Die „elastische Nachwirkung" aus dieser Gleichung herauszulesen, scheint mir nicht zulässig. Ebensowenig aus der integrirten Differentialgleichung

$$c_2(T - T_0) = \psi - \psi_0 - rc_2\gamma_1\int_0^t\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt,$$

denn die Differentialgleichung enthält nichts von der „Vorgeschichte" des Stabes, also kann auch das Integral nichts davon enthalten. Vielmehr giebt die Differentialgleichung eine quadratische Gleichung für $\frac{d\psi}{dt}$:

$$\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 - \frac{1}{rc_2\gamma_1}\frac{d\psi}{dt} = -\frac{1}{r\gamma_1}\frac{dT}{dt},$$

also

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{1}{2}\frac{1}{rc_2\gamma_1} \pm \sqrt{-\frac{1}{r\gamma_1}\frac{dT}{dt} + \frac{1}{4r^2c_2^2\gamma_1^2}}$$

und

$$\psi - \psi_0 = \frac{1}{2}\frac{1}{rc_2\gamma_1}(t - t_0) \pm \int_{t_0}^{t} dt \sqrt{-\frac{1}{r\gamma_1}\frac{dT}{dt} + \frac{1}{4r^2c_2^2\gamma_1^2}}.$$

Das Integral rechts hängt davon ab, welche Function T von t ist. Ist T constant, so hat man

$$\psi - \psi_0 = 0 \quad \text{oder} = \frac{1}{rc_2\gamma_1}(t - t_0).$$

Ist T proportional der Zeit, nämlich $T - T_0 = at$, so wird $\frac{dT}{dt} = a$ und $\psi - \psi_0$ abermals proportional $t - t_0$. Aber T kann irgend eine beliebige Function von t sein. Danach richtet sich das Integral, und von elastischer Nachwirkung ist darin nichts vorhanden. Das bietet also Herrn Wiedeburg's Theorie nicht, und kann es auch nicht bieten, da nicht umkehrbare Deformationserscheinungen in der allerverschiedensten Weise denkbar sind, und es hängt alles von $\frac{dT}{dt}$ ab. Der Unterschied gegen die gewöhnliche Theorie ist gerade darin zu sehen. In dieser bedarf es der Kenntniss, wie das Torsionsmoment mit der Zeit etwa variirt, nicht für die Kenntniss des Torsionseffects, denn es ist $\psi - \psi_0 = c_2(T - T_0)$, in der neuen Theorie ist diese Kenntniss aber unumgänglich, was in der Wiedeburg'schen Behandlung seines Beispiels gerade nicht hervortritt.

Ferner haben wir

$$c_1(d\vartheta)_S = -rc_1 d\psi + \gamma_1\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 dt.$$

Das gäbe den Wärmeeffect durch die Torsion.

Beide Theile sind mir physikalisch nicht recht verständlich. Der erste Theil des Wärmeeffects würde besagen, dass, je nachdem ich im einen oder anderen Sinne drille, der Draht sich erwärmt oder abkühlt. Das ist wohl noch nicht beobachtet und bei homogenen Substanzen auch nicht anzunehmen. Der zweite Theil ist proportional dem Quadrate der Torsionsgeschwindigkeit, von der Richtung der Drillung also zwar unabhängig, aber ganz so, wie der erstere, von den relativen Bewegungen im Drahte unabhängig. Also die Reibungswärme kann es nicht sein.

Fasst man die Wärme als von der Art der lebendigen Kraft einer Bewegung auf, so würde dieser zweite Theil besagen, dass auch nicht molekulare, sondern gewöhnliche Massenbewegung Wärme ist. Das ist schon öfter behauptet worden. Indessen trifft das immer nur den

zweiten Theil; Bewegung selbst hat wohl noch Niemand für der Wärme entsprechend angesehen. Beide Theile also würden einen neuen, bisher nicht bekannten thermischen Effect der Torsion andeuten, scheinen mir aber beide sehr problematisch.

Weiter ist als Gegenstück zum vorigen Effect

$$c_2 (d\,T)_\psi = -\,r c_2 d\,S + \gamma_2 \left(\frac{d\,S}{d\,t}\right)^2 dt.$$

Das soll der thermisch-elastischen Nachwirkung Rechnung tragen. Doch weiss ich diese Gleichung ebenso wenig physikalisch zu deuten, wie die frühere. Dass das Torsionsmoment durch Wärmevorgänge sich ändert, ist gewiss. Aber diese Aenderung wird aufgefasst als nicht durch die Wärmeänderung selbst, sondern durch die in Folge dieser Aenderung eingetretene Aenderung der molekularen Eigenschaften des Drahtes hervorgebracht. Dem trägt die obige Gleichung nicht Rechnung, sondern nur den unmittelbaren Wärmeänderungen.

Endlich haben wir noch

$$c_1 (d\vartheta)_\psi = d\,S - r c_1 \gamma_2 \left(\frac{d\,S}{d\,t}\right)^2 d\,t,$$

was dem Früheren zu Folge zum Carnot-Clausius'schen Principe führt.

Für die Reibungsvorgänge wird wohl, im einfachen Falle einer linearen Strömung, L_1 eine Kraft, M_1 eine relative Geschwindigkeit sein.

Herr Wiedeburg hat ein Beispiel auch für drei Vorgänge geliefert, indem er zu den Wärme- und Elektricitätsvorgängen noch die „Härtevorgänge" hinzunahm. In diesem Falle haben wir drei Widerstandscoefficienten:

36) $$\begin{cases} \omega_1 = a_1 L_1 + a_2 L_2, \\ \omega_2 = b_1 \vartheta + b_2 L_1, \\ \omega_3 = c_1 L_2 + c_2 \vartheta. \end{cases}$$

L_1 ist wie früher ein elektrisches Potential, L_2 eine Art Cohäsionsintensität, M_1 eine Elektricitätsmenge, M_2 eine Cohäsionsquantität. Man ersieht hieraus schon, dass es meist schwer ist, für den betreffenden Vorgang bestimmte Definitionen der einzelnen Grössen aufzustellen.

Auch hier sind die Formeln ungemein schwer physikalisch zu deuten, und ich gehe deshalb darauf nicht weiter ein.

Die Wiedeburg'sche Theorie ist hier sehr eingehend behandelt; in ihrem gegenwärtigen Stande ist sie offenbar sehr mangelhaft und schwer zu fassen. Es ist möglich, dass sie weiter ausgebildet werden kann. Namentlich wird man meines Erachtens die Beziehungen zwischen den Coëfficienten aufgeben müssen, wie das der Urheber

dieser Theorie selbst andeutet. Es ist schade, dass es dem geistvollen Manne nicht vergönnt gewesen ist, seine Arbeit zu vollenden.

Mit nicht umkehrbaren Vorgängen hat sich auch Herr Duhem beschäftigt [1]). Soviel ich aus seinen Arbeiten entnehme, in denen — was bei der ausserordentlichen Schwierigkeit des Gegenstandes nicht auffallen kann — der Standpunkt oft gewechselt und die Ergebnisse viel nachgebessert sind, beruht seine Theorie in Folgendem:

Es sei ein Vorgang bestimmt durch Temperatur und eine Variable x, die einen Dissociationsgrad, das Stadium einer chemischen Reaction, den Grad einer Härtung u. s. f. darstellen kann; so wird für umkehrbare Aenderungen angenommen (Bd. I, S. 101, Gleichung U_4)

37) $$JS = -\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x, \qquad U = F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x$$

und es ist im Gleichgewicht

38) $$dW = -\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta dx.$$

S, U, F sind Functionen von x und ϑ.

Setzt man
$$dW = -X dx,$$
so wird

39) $$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta.$$

Aendert nun sich der Zustand des Systems so, dass die Variabeln x, ϑ und das X übergehen in $x + \delta x$, $\vartheta + \delta\vartheta$, $X + \delta X$, so wird, wenn der neue Zustand abermals ein Gleichgewichtszustand ist,

40_1) $$\delta W' = -(X + \delta X)\, d(x + \delta x)$$
$$= -\left(\frac{\partial F(x+\delta x, \vartheta + \delta\vartheta)}{\partial(x + \delta x)}\right)_{\vartheta+\delta\vartheta} d(x + \delta x)$$

oder auch, weil die Differentiation nach $x + \delta x$ nichts anderes ergiebt als die nach x

40_2) $$\delta W' = -\frac{\partial}{\partial x}\left[F + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta \delta x + \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x \delta\vartheta\right]_\vartheta d(x + \delta x),$$

indem die Entwickelung nach dem Taylor'schen Satze auf die linearen Glieder beschränkt wird. Hieraus folgt

[1]) In einer Reihe von Aufsätzen über dauernde Aenderungen und die Thermodynamik, erschienen in Ostwald's Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 22, S. 545; Bd. 23, S. 193; Bd. 28, S. 577; Bd. 33, S. 641; Bd. 34, S. 312; Bd. 35, S. 680; Bd. 37, S. 91.

$$\delta X = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_\vartheta \delta x + \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x\right]_\vartheta \delta\vartheta. \tag{41}$$

Ist diese Beziehung für X, die als äussere Kraft bezeichnet werden kann, erfüllt, so stellt auch die zweite Lage eine Gleichgewichtslage dar.

Herr Duhem macht nun die Annahme, dass für die studirten Systeme jede reelle oder virtuelle Aenderung, die aus einer stetigen Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen besteht, eine umkehrbare ist. Die Gleichung 41) ist also Bedingung für diese umkehrbaren Vorgänge. Ist nun ein Vorgang nicht umkehrbar, so wird im Allgemeinen auch die Gleichung 41) nicht stattfinden. Herr Duhem setzt dann an

$$\delta X = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_\vartheta \delta x + \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_x\right]_\vartheta \delta\vartheta + f(x, \vartheta, X)\,|\delta x|\,, \tag{42}$$

woselbst $|\delta x|$ den absoluten Betrag von δx angiebt, und diese Gleichung soll gelten, wenn ein nicht umkehrbarer Vorgang aus einer Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen besteht. Das ist also die Grundgleichung der Duhem'schen Theorie für den besonderen Fall einer Variabeln neben ϑ.

Sind mehrere Variabele $x_1, x_2 \ldots$ vorhanden und ihnen entsprechend mehrere Kräfte $X_1, X_2 \ldots$ (wobei „Kraft" lediglich den Factor der betreffenden zugeführten äusseren Arbeit bedeutet), so wäre

$$43)\left\{\begin{aligned}
\delta X_1 &= \frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2}\delta x_1 + \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2}\delta x_2 \\
&\qquad + \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_3}\delta x_3 + \cdots + f_1|\delta x_1|, \\
\delta X_2 &= \frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\delta x_2 + \frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_1}\delta x_1 \\
&\qquad + \frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial x_3}\delta x_3 + \cdots + f_2|\delta x_2|,
\end{aligned}\right.$$

u. s. f.

F und die f sind Functionen aller Variabeln $\vartheta, x_1, x_2, \ldots$ Die f ausserdem [illegible] der $X_1, X_2 \ldots$ Falls unter den Variabeln einige vo[illegible] sollten, in Bezug auf welche Umkehrbarkeit des Vor[illegible] in [illegible] obigen Gleichungen, welche au[illegible] Glied fort.

Wir [illegible] Falle, zunächst [illegible]

[illegible] Werthe von [illegible] für eine [illegible]

$$44_1)\qquad \frac{dX}{dx} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + f.$$

Die durch diese Gleichung bestimmten Werthe von F (f muss bekannt sein) als Function von x und X bilden eine aufsteigende Isotherme. Nimmt x stetig ab, so wird $|dx| = -dx$ und

$$44_2)\qquad \frac{dX}{dx} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - f.$$

Das giebt die absteigende Isotherme.

Man sieht hieraus, da f von Null verschieden sein soll, dass eine Isotherme nur aufsteigen oder nur absteigen kann. Dagegen können sich die beiden Arten Isothermen schneiden. Im Schnittpunkt haben wir, wenn die $\frac{dX}{dx}$ durch $+$ und $-$ unterschieden werden,

$$45)\qquad \left(\frac{dX}{dx}\right)_+ + \left(\frac{dX}{dx}\right)_- = 2\,\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}.$$

F ist eine Function nur von x und ϑ, zeichnen wir also alle Isothermen beider Art, so liegen hiernach die Schnittpunkte gleicher Isothermen auf einer zur X-Achse parallelen Linie. Wo sich nun zwei solche Isothermen schneiden, kann x steigen oder fallen, also wird der Schnittpunkt ein Gleichgewichtspunkt sein. Bei möglichen isothermischen Aenderungen verschiebt sich also durch Temperaturänderung das Gleichgewicht parallel der Kraftachse. Herr Duhem macht dazu die Hypothese

$$46)\qquad dX\,dx > 0,$$

d. h. dass Kraft und Variable sich stets im gleichen Sinne ändern. Alsdann ist

$$47)\qquad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + f > 0, \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - f > 0,$$

also unter allen Umständen

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0.$$

Letzteres ist bekanntlich (S. 307), gegenüber umkehrbaren Vorgängen, Bedingung für Stabilität des Gleichgewichts. Die gleiche Bedingung soll hiernach gegenüber umkehrbaren Vorgängen bestehen.

Zweitens sei $X = Const.$, die Vorgänge werden isobar genannt. Also

$$48)\qquad 0 = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta}\,d\vartheta + f|dx|;$$

$$\cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta}\,d\vartheta,$$

für absteigende Isobaren

$$49_2)\qquad 0 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - f\right) dx + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta}\, d\vartheta.$$

Es gilt also das Nämliche wie von den Isothermen. Für die Stabilität eines etwaigen Gleichgewichtes hat Herr Duhem auch hier zuerst eine besondere Hypothese gemacht. In seiner letzten erschienenen Arbeit scheint er diese und die frühere allgemein durch die Hypothese zu ersetzen, dass die Function $F(\vartheta, x_1, x_2, \ldots) - X_1 x_1 - X_2 x_2 \ldots$ ein Minimum sein soll.

Bilden wir jetzt einen beliebigen endlichen Vorgang durch Integration der Grundgleichung 42), so ist dabei zu beachten, dass $|dx|$ immer einen absoluten Werth darstellt, also nicht der Veränderung von x selbst entspricht. Deshalb zeichnen wir das Integral des letzten Gliedes aus durch ein Summenzeichen und haben, wenn dem Anfangszustand die Variabeln x_0, ϑ_0, X_0, dem Endzustand die x_1, ϑ_1, X_1 angehören:

$$50)\qquad X_1 - X_0 = \frac{\partial F(x_1, \vartheta_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial F(x_0, \vartheta_0)}{\partial x_0} + \Sigma f(x, \vartheta, X)\,|dx|.$$

Geschlossen kann hiernach der Vorgang nur sein, wenn

$$51)\qquad \Sigma f(x, \vartheta, X)\,|dx| = 0$$

ist. Daraus und aus der Thatsache, dass $|dx|$ immer positiv ist, folgt, dass in einem nicht umkehrbaren Kreisprocess f sein Zeichen mindestens einmal wechseln muss, mindestens einmal muss f durch Null gehen.

Nehmen wir alle möglichen Kreisprocesse, so bekommen wir unendlich viele Punkte, in welchen f Null ist. Die Gesammtheit dieser Punkte, in denen also

$$52)\qquad f(x, \vartheta, X) = 0$$

ist, nennt Herr Duhem eine natürliche Zustandsfläche. In jedem Kreisprocess wird diese Zustandsfläche mindestens zweimal geschnitten.

In der Gleichung 50) sei $x_1 = x_0 + \delta x$ und δx sehr klein, ebenso sei $\vartheta_1 = \vartheta_0 + \delta\vartheta$ und $\delta\vartheta$ sehr klein, dann ist auch $X_1 - X_0$ sehr klein, somit

$$X_1 - X_0 = \frac{\partial^2 F}{\partial x_0^2}\,\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial x_0 \partial \vartheta_0}\,\delta\vartheta + \Sigma f(x, \vartheta, X)\,|dx|.$$

Der Vorgang sei isobar und isothermisch, so wird $X_1 - X_0 = 0$, $\delta\vartheta = 0$ und

$$53_1)\qquad \delta x = x_1 - x_0 = -\frac{\Sigma f(x, \vartheta, X)\,|dx|}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2}}$$

δx ist die dauernde Aenderung der Variabeln x, diese ist also von derselben Grössenordnung wie $|dx|$.

Wir können den Vorgang auch endlich nehmen, er muss dann so beschaffen sein, dass die dauernden Aenderungen von x klein sind. Ist er auch isobar und isothermisch, oder, falls er nicht genau isothermisch und isobar ist, sind die Aenderungen von Temperatur und Kraft noch klein gegen die Aenderung von x, so gilt die obige Gleichung auch für solche endliche Vorgänge. Wenn auch noch die Aenderungen so ablaufen, dass überhaupt x, ϑ, X jeder Zeit von den Anfangswerthen nur wenig verschieden sind, so haben wir unter den vorgenannten Umständen[1])

53₂) $$x_1 - x_0 = -\frac{f(x, \vartheta, X)\Sigma|dx|}{\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}}.$$

Es ist angenommen, dass auch bei nicht umkehrbaren Vorgängen

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0$$

ist. Alsdann hängt das Zeichen von $x_1 - x_0$ von dem von f ab. Da die Fläche $f = 0$ die Gebiete positiver und negativer Werthe dieser Grösse f scheidet, so ist die dauernde Aenderung $x_1 - x_0$ positiv oder negativ, je nachdem der Vorgang auf der einen oder anderen Seite der natürlichen Zustandsfläche liegt. Schneidet sein Weg die Zustandsfläche, so kann die dauernde Aenderung in dem einen oder anderen Sinne ausfallen.

Das Anwendungsgebiet einer solchen Gleichung ist darum ziemlich beschränkt, denn beispielsweise sind alle Vorgänge, die sich Kreisvorgängen nähern, ausgeschlossen, weil bei diesen f während des Vorganges mindestens einmal sein Zeichen wechseln muss.

Geschieht der Vorgang so, dass stets $f(x, \vartheta, X) = 0$ ist, dass also die Curve, welche ihn darstellt, ganz auf der natürlichen Zustandsfläche liegt, so ist der Vorgang umkehrbar, also alle reversiblen, umkehrbaren Vorgänge liegen auf der natürlichen Zustandsfläche. Entfernt sich der Weg nur sehr wenig von der natürlichen Zustandsfläche, wobei er sie, wenn er einem Kreisprocess angehört, mindestens zweimal schneiden muss, so ist der Vorgang zwar nicht mehr genau reversibel, aber (abgesehen von Vorgängen explosiver Art) nahezu reversibel. Solche Vorgänge werden „pseudoreversibel" genannt. Solche pseudoreversible Vorgänge sollen sich so verhalten wie reversible, also der Gleichung genügen

---

[1]) Die Bedingungen sind hier etwas anders und schärfer gefasst, als von Herrn Duhem geschehen.

$$\int \frac{\delta Q}{\vartheta} = S(x_1, \vartheta_1) - S(x_0, \vartheta_0).$$

Wie sich Vorgänge, die weder reversibel noch pseudoreversibel sind, gegenüber dem Carnot-Clausius'schen Principe verhalten, scheint Herr Duhem, der letzterschienenen Arbeit zufolge, unentschieden zu lassen (s. auch S. 352).

Bleiben wir also noch bei den pseudoreversiblen Vorgängen. Es ist die aufgenommene Wärmemenge

$$J d Q = d U - X d x.$$

Für solche Vorgänge besteht sehr angenähert die Gleichung

$$f(x, \vartheta, X) = 0,$$

also, wenn wir daraus X berechnen, die

$$X = g(x, \vartheta).$$

Ferner ist

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}, \quad d U = \frac{\partial F}{\partial x} d x + \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d \vartheta - \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d \vartheta$$
$$- \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} d \vartheta - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} d x,$$

somit

$$54) \qquad J d Q = \left(\frac{\partial F}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} - g\right) d x - \vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} d \vartheta.$$

Diese Gleichung, durch ϑ dividirt, soll ein vollständiges Integral geben, also ist

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} - \frac{g}{\vartheta}\right) = - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\right),$$

woraus folgt

$$55) \qquad \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} - \frac{\partial g}{\partial \vartheta}\right) - \frac{1}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial F}{\partial x} - g\right) = 0.$$

Bei umkehrbaren Processen mit p als Kraft und v als Variabeln ist diese Gleichung wegen

$$X = g = -p = \frac{\partial F}{\partial v}$$

identisch erfüllt. Sonst haben wir, wenn

$$\frac{\partial F}{\partial x} - g = \psi$$

gesetzt wird, nach 55),

$$\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \psi = 0,$$

also durch Integration

$$\log\psi - \log\vartheta = \varphi'(x),$$

wo φ' nur von x abhängt, und es wird

$$\psi = \frac{\partial F}{\partial x} - g = \vartheta\,\varphi(x).$$

Indem man für $\varphi(x)$ schreibt $\frac{d\omega(x)}{dx}$ und für $-\vartheta\omega + F$ setzt $\mathfrak{F}(x,\vartheta)$, wird

56) $$X = g = \frac{\partial\mathfrak{F}(x,\vartheta)}{\partial x}.$$

Das entspricht genau der Form für umkehrbare Processe, woselbst mit $X = -p$, $x = v$ das $p = -\frac{\partial F}{\partial v}$ war. Da wir gesetzt hatten

$$\mathfrak{F} = -\vartheta\omega + F,$$

so ist, weil ω von ϑ nicht abhängt,

$$\frac{\partial F}{\partial\vartheta} = \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\vartheta} + \omega,$$

somit

57) $$U = \mathfrak{F} + \vartheta\omega - \vartheta\left(\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\vartheta} + \omega\right) = \mathfrak{F} - \vartheta\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\vartheta},$$

also dieselbe Function von $\mathfrak{F}$ wie bei umkehrbaren Processen von F. Schreiben wir ferner analog wie für umkehrbare Processe, woselbst $U = F + J\vartheta S$ ist,

58) $$U = \mathfrak{F} + J\vartheta\mathfrak{S},$$

so wird die der Entropie entsprechende Function $\mathfrak{S}$

59) $$J\mathfrak{S} = -\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\vartheta},$$

und für Vorgänge

60) $$\frac{dQ}{\vartheta} = d\mathfrak{S}.$$

Das heisst pseudoreversible Vorgänge sind genau so zu behandeln wie reversible, für welche die freie Energie $\mathfrak{F}$ und die Entropie $\mathfrak{S}$ ist.

Wir nehmen als dritte Variable v hinzu, so giebt die Gleichgewichtsbedingung gegen mögliche umkehrbare Vorgänge, falls auf den Körper ein allseitig gleicher Druck wirkt,

61) $$\frac{\partial F(x, v, \vartheta)}{\partial v} = -p.$$

Besteht neben dieser Gleichung, die immer bestehen muss (Seite 305), auch die

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0,$$

so nennt Herr Duhem das Gleichgewicht ein vollständiges, anderenfalls ein theilweises.

Ferner wird die freie Energie so gerechnet, dass sie in einem Gleichgewicht, welches mit Bezug auf einen möglichen isothermischen umkehrbaren Vorgang stabil ist, ein Minimum darstellt, so dass

62) $$(\delta F)_\vartheta = 0, \qquad (\delta^2 F)_\vartheta > 0$$

ist, woraus folgt, dass wir haben müssen

63) $$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\delta x^2 + 2\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}\delta x \delta v + \frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\delta v^2 > 0.$$

Da die Aenderungen δx, δv möglich sein sollen, müssen sie auch reell sein. Folglich ist

64) $$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}\right)^2 > 0.$$

Aber es ist auch (Seite 307)

65) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} > 0,$$

somit muss sein

66) $$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0.$$

Die entsprechende Grösse $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}$ kann positiv oder negativ sein. Nun haben wir für zwei benachbarte isothermisch-isopiestische Zustände

$$p = -\frac{\partial F(x, v, \vartheta)}{\partial v}, \qquad p = \frac{\partial F(x + \delta x, v + \delta v, \vartheta)}{\partial (v + \delta v)},$$

woraus folgt

67) $$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\delta v + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}\delta x = 0.$$

$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}$ ist positiv, somit haben wir gleichzeitig

68) $$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v} > 0, \quad \frac{\partial x}{\partial v} < 0; \\ &\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v} < 0, \quad \frac{\partial x}{\partial v} > 0. \end{aligned}\right.$$

Die aufgenommene Wärme ist allgemein

$$J\delta Q = \delta U + p\,\delta v$$

und da

$$U = F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v$$

ist, wird

69) $$J\delta Q = \delta\left[F - \vartheta\left(\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)_v\right] + p\delta v$$

$$= \delta F - \left(\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)_v \delta\vartheta - \vartheta\delta\left[\left(\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)_v\right] + p\delta v.$$

In isothermischen Vorgängen ist somit

$$J\delta Q = \frac{\partial F}{\partial x}\delta x + \frac{\partial F}{\partial v}\delta v - \vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\delta v\right) + p\delta v$$

oder wegen des Werthes von p

70) $$J\delta Q = \frac{\partial F}{\partial x}\delta x - \vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\delta v\right).$$

Bei vollständigem Gleichgewicht soll $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ sein. Dann wird

71) $$J\delta Q = -\vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\delta v\right).$$

Endlich, wenn der Vorgang auch noch isopiestisch ist, nach 67)

72) $$J\delta Q = -\frac{\vartheta}{\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial x}\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\,\partial v}\frac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial x}\right)\delta x.$$

Im allgemeinen Fall führen wir an Stelle der freien Energie das thermodynamische Potential ein. Da $F = \Phi - pv$ ist, so haben wir $\left(\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right)_v = \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}$, weil ϑ und p unabhängige Variabele sind, also

$$\delta U = \delta\Phi - \delta(pv) - \vartheta\delta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right) - \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta,$$

woraus folgt

73) $$J\delta Q = \delta\Phi - \vartheta\delta\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta - v\delta p$$

$$= \delta\left(\Phi - \vartheta\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right) - v\delta p$$

oder

74) $$J\delta Q = \frac{\partial\Phi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial\Phi}{\partial p}\delta p - \frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\delta\vartheta$$

$$- \vartheta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x\partial\vartheta}\delta x + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\vartheta^2}\delta\vartheta + \frac{\partial^2\Phi}{\partial p\partial\vartheta}\delta p\right) - v\delta p$$

$$= \frac{\partial\Phi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\Phi}{\partial p}\delta p - \vartheta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x\partial\vartheta}\delta x + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\vartheta^2}\delta\vartheta\right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2\Phi}{\partial p\partial\vartheta}\delta p\right) - v\delta p.$$

Für einen isopiestischen Vorgang wird hieraus

$$J\delta Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \vartheta}\right) \delta x - \vartheta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2} \delta \vartheta, \tag{75}$$

und wenn auch die Temperatur constant ist,

$$J\delta Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \vartheta}\right) \delta x. \tag{76}$$

Die Grösse Φ ist als Function von x, p, ϑ aufgefasst, indem wir darin die Variabele v mit Hülfe der Gleichung 61) eliminirt denken. Nun ist, indem v als Function von x, p, ϑ eingesetzt wird,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Also haben wir wegen 61) auch

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x}, \tag{77}$$

und entsprechend

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = v, \tag{78}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{\partial F}{\partial \vartheta}. \tag{79}$$

Die erneute Differentiation ergiebt

$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v} \frac{\partial v}{\partial x}, \\
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}, \\
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}, \\
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial \vartheta} + \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v} \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial x} + \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta \partial v} \frac{\partial v}{\partial x}, \\
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial v} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v}, \\
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial v} \frac{\partial v}{\partial p}, \\
&\qquad\qquad \text{u. s. f.}
\end{aligned}\right. \tag{80}$$

Da ferner aus der Differentiation von 61) folgt

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial x},$$

so bekommen wir nach den Gleichungen unter 80) und den Ungleichungen 63) bis 66),

82)
$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial x}\right)^2 \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} = \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} \left[\dfrac{\partial^2 F}{\partial x^2}\,\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2} - \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial x}\right)^2\right] > 0 \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} = \dfrac{\partial v}{\partial p} = -\dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} < 0 \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\,\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} - \left(\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial p}\right)^2 < 0 \\ \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial p} = -\dfrac{\dfrac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}}{\dfrac{\partial^2 F}{\partial v^2}} \lessgtr 0. \end{cases}$$

Die Hauptgleichung 61) nimmt nun Herr Duhem auch in diesem Falle als für nicht umkehrbare Vorgänge gültig an. Ebenso müssen die Gleichungen 69) bis 76) bestehen bleiben. Die anderen Beziehungen werden dem früheren Fall entsprechend abgeändert.

Die Nichtumkehrbarkeit bestehe mit Bezug auf die Grösse x, so wäre für nicht umkehrbare Vorgänge nach 43)

83)
$$\delta X = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\delta x + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\delta v + f(x, v, \vartheta, X)\,|\,\delta x\,|.$$

Diese Gleichung kann auch in eine solche des thermodynamischen Potentials verwandelt werden, indem wir die Gleichgewichtsbedingung nach v aufgelöst denken. Wir haben dann

$$\delta v = \frac{\partial v}{\partial x}\delta x + \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial v}{\partial p}\delta p$$

und erhalten

84)
$$\delta X = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial x}\right)\delta x + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial \vartheta} + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)\delta\vartheta + \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial v}{\partial p}\delta p + f(x, v, \vartheta, X)\,|\,\delta x\,|.$$

Also zufolge der Gleichungen unter 80)

85)
$$\delta X = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial p}\delta p + g(x, p, \vartheta, X)\,|\,\delta x\,|,$$

Die Gleichung entspricht genau der für F.

Isotherme Vorgänge ergeben

86) $$\delta X = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\,\delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial p}\,\delta p + g'(x, p, X)\,|\,\delta x\,|,$$

und falls sie auch isopiestisch sind

87) $$\delta X = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\,\delta x + g''\,(x, X)\,|\,\delta x\,|.$$

Für die isothermisch-isopiestischen Curven gilt also alles für den früheren Fall Angegebene.

Geschieht der isothermische Vorgang ohne Beeinflussung der Veränderlichen x durch eine Kraft X, so haben wir

88) $$0 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial p}\,\delta p + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\,\delta x + g'''\,(x, p)\,|\,\delta x\,|.$$

Die einzelnen Glieder können also nicht alle gleiches Zeichen haben. Bei umkehrbaren isothermischen Vorgängen ist

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} > 0$$

und ebenso bei nicht umkehrbaren nach den Gleichungen unter 82). Herr Duhem erweitert diese Gleichung auf nicht umkehrbare, indem er setzt

89) $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + g''\,(x, p) > 0,$$

90) $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - g''\,(x, p) > 0.$$

Die Function g ist also nicht willkürlich, sondern für Zustände stabilen Gleichgewichts entweder positiv oder zwar negativ, aber dann absolut kleiner als $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$.

Ferner ist

91) $$\begin{cases} 0 = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + g'\right)\delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial p}\,\delta p & \text{für aufsteigende Isothermen,} \\ 0 = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - g'\right)\delta x + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x\,\partial p}\,\delta p & \text{für absteigende Isothermen.} \end{cases}$$

Ersetzen wir darin p durch ϑ, so gelten die Gleichungen für aufsteigende bezw. absteigende Isopiesten. In beiden Fällen haben wir es mit Curven zu thun in der x, p-Ebene bezw. x, ϑ-Ebene. Wird die Grösse x durch eine Kraft X beeinflusst, so handelt es sich um isothermische bezw. isopiestische Flächen mit den Coordinaten x, p, X bezw. x, ϑ, X. Endlich haben wir auch isobarische Flächen mit den Variabeln x, p, ϑ. Die Gleichung

92) $$f\,(x, v, \vartheta, X) = 0 \quad \text{oder} \quad g\,(x, p, \vartheta, X) = 0$$

giebt nicht mehr eine natürliche Zustandsfläche, sondern eine unendliche Zahl solcher Flächen, und zwar isothermisehe, isopiestische (oder isometrische) und isobarische.

Bei isobarisch-isopiestischen Vorgängen haben wir

93) $$g\,(x,\,\vartheta) = 0,$$

also eine natürliche Zustandslinie in der Ebene x, ϑ. Jeder umkehrbare Vorgang muss auf seinem Wege mit dieser Linie zusammenfallen. Der Vorgang kann in sich zurücklaufen, wenn diese Linie Schleifen bildet. Die Linie theilt die Ebene in zwei Gebiete, deren eines positiven Werthen von g entspricht, während das andere negative hat. Da, wie früher, geschlossen werden muss, dass in einem Kreisvorgang g mindestens zweimal sein Zeichen zu wechseln hat, so muss ein nicht umkehrbarer solcher Vorgang die Linie $g\,(x,\,\vartheta) = 0$ mindestens zweimal schneiden. Ist der Vorgang nicht auch isobar, so wäre

$$g\,(x,\,\vartheta,\,X) = 0$$

die natürliche Zustandsfläche, und es träfen wieder alle früheren Schlüsse zu.

Die Differentiation dieser Zustandsgleichung ergiebt

$$\frac{\partial g}{\partial x}\,dx + \frac{\partial g}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \frac{\partial g}{\partial X}\,dX = 0,$$

somit, wenn wir den Vorgang auch isothermisch machen,

$$\frac{\partial X}{\partial x} = -\frac{\dfrac{\partial g}{\partial x}}{\dfrac{\partial g}{\partial X}},$$

daraus folgt

$$\frac{\partial g}{\partial x} = -\frac{\partial X}{\partial x}\,\frac{\partial g}{\partial X}.$$

Ist der Vorgang so geartet, dass x mit X wächst, so wird $\frac{\partial X}{\partial x} > 0$ sein. Herr Duhem macht nun offenbar die Annahme, dass die Function g mit x wachsen soll. Alsdann ist

$$\frac{\partial g}{\partial x} > 0,$$

und somit muss $\frac{\partial g}{\partial X}$ negativ sein. Nimmt umgekehrt x mit wachsendem X ab, so haben wir zugleich $\frac{\partial g}{\partial x} < 0$, also abermals $\frac{\partial g}{\partial X}$ negativ. Somit sollen allgemein für isothermisch-isopiestische Vorgänge die Beziehungen gelten

$$94)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial g}{\partial X} < 0 \\ \dfrac{\partial g}{\partial x} > 0 \text{ für wachsende } x, \quad \dfrac{\partial g}{\partial x} < 0 \text{ für fallende } x. \end{cases}$$

Sodann haben wir für isopiestische Vorgänge, der Gleichung 53_2) nachgebildet:

$$95)\qquad x_1 - x_0 = -\frac{g(x, \vartheta, X)\,\Sigma|dx|}{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}}.$$

Der Nenner ist nach 89) positiv, $\Sigma|dx|$ ist ebenfalls positiv, also hängt das Zeichen von $x_1 - x_0$ von dem von g ab, und zwar ist es dem dieser Grösse entgegengesetzt. Im Grunde genommen enthält die obige Gleichung nichts weiter als eine Definition, sie setzt fest, wann die Grösse x als wachsend anzusehen ist, oder falls dieses feststeht, wann g negativ oder positiv gerechnet werden soll.

Pseudoreversible Vorgänge giebt es auch bei solchen Vorgängen, die ausser von der Kraft noch von drei Variabeln abhängen. Geometrisch zu versinnlichen sind sie wie im früheren Falle, wenn mindestens eine der Variabeln als solche herausfällt.

Die weiteren allgemeinen Auseinandersetzungen des Urhebers dieser Theorie sind ungemein verwickelt. Das Wesentliche ist jedoch, wie der Leser sieht, auch hier die Umwandlung einer Ungleichung in eine Gleichung, denn die Gleichung 41) gilt für umkehrbare Vorgänge, für nicht umkehrbare wird sie zur Ungleichung und wird erst durch Hinzufügung eines neuen Gliedes für solche Vorgänge zurecht gemacht. Die Theorie gipfelt in dem Gleichungssystem 43), das wohl dauernden Werth haben wird. Leider geht die Anwendbarkeit dieser Theorie kaum über einige qualitative Ermittelungen und ist noch weiter beschränkt durch die zahlreichen ausdrücklich und stillschweigend gemachten Hypothesen, über die sich zunächst gar nichts sagen lässt. Die eingef[illegible] Functionen sind eben in keinem Falle bekannt, und die beha[illegible] [illegible]piele b[illegible]hen sich mehr auf eine Anwendung der Erfahru[illegible] [illegible] Theorie auf die Erfahrung.

Ich [illegible] an. Es handelt sich um die Dehnung [illegible] [illegible]nnten Drahtes.

L [illegible] [illegible]schnitt des Dr[illegible] im Anfangszustand, [illegible] [illegible]nnten Z [illegible] [illegible]dem der Draht durch ein [illegible] die E_1 [illegible] [illegible]eit PdL ist, so haben w[illegible] [illegible]etzen [illegible] wir noch die [illegible]tation d[illegible] [illegible] [illegible] Flachen-[illegible] durch

setzen, wird, wenn wir als Variabele nunmehr l wählen

$$X = q_0 \sigma L_0$$

und die freie Energie wird eine Function von l, q, ϑ sein. Die Abhängigkeit von q wird vernachlässigt. Indem wir die freie Energie mit $q_0 L_0$ multiplicirt denken, ergiebt die Duhem'sche Theorie nach 42)

$$q_0 L_0 \delta \sigma = q_0 L_0 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2} \delta l + \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial \vartheta} \partial \vartheta \right) + f'(l, q_0 L_0 \sigma, \vartheta) |\delta l|.$$

Es wird nun angenommen, dass das Gesetz, welches den Vorgang regelt, von Länge und Querschnitt des Drahtes unabhängig ist. Alsdann muss

$$f'(l, q_0 L_0 \sigma, \vartheta) = q_0 L_0 f(l, \sigma, \vartheta)$$

sein, somit

$$\delta \sigma = \frac{\partial^2 F}{\partial l^2} \delta l + \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial \vartheta} \delta \vartheta + f(l, \sigma, \vartheta) |\delta l|.$$

Die natürlichen Zustände sind bestimmt durch die Fläche

$$f(l, \sigma, \vartheta) = 0.$$

Wir nehmen aber an, dass der Vorgang isothermisch bei der Temperatur ϑ_0 geschieht, dann ist

$$\delta \sigma = \frac{\partial^2 F}{\partial l^2} \delta l + f(l, \sigma, \vartheta_0) |\delta l|$$

und die Zustandslinie

$$f(l, \sigma, \vartheta_0) = 0$$

liegt in der l, σ-Ebene. Da im Coordinatenursprung $l = \sigma = 0$ ist, geht die Zustandslinie von diesem Ursprunge aus. Die l seien Ordinaten, die σ Abscissen.

Es wird nun angenommen, dass die Zustände so lange stabil sind, als die Dilatation eine gewisse von der Temperatur abhängige Grösse nicht überschreitet, darüber hinaus sollen sie labil werden. Ist also f eine positive Grösse, so lassen zufolge 53₂) die sehr kleinen unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur und der Spannung die Dilatation abnehmen bis zu einem bestimmten Werthe. Haben wir umgekehrt $f < 0$, so nimmt die Länge des Drahtes und die Dilatation ständig zu, entweder ebenfalls bis zu einem bestimmten Grenzwerth, [illegible] über alles Maass hinaus. Herr Duhem glaubt hierin die Er[illegible]g der elastischen Nachwirkung sehen zu sollen, so lange es [illegible] Grenzwerthe der Dilatation handelt. Die Beobachtungen er[illegible]ch dann auf die fortschreitende Verlängerung eines Drahtes, [illegible] ter mässiger Belastung hält, und auf die fort[illegible] eines Drahtes, der nach einer mässigen Be[illegible] Temperatur und Spannung des Drahtes sollen

nur innerhalb sehr enger Grenzen hin und her schwanken. Wenn kein Grenzwerth vorhanden ist, kann die Verlängerung stetig fortschreiten. Nun haben wir, indem ϑ als constant angesehen wird,

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ = \frac{1}{\frac{\partial^2 F}{\partial l^2} + f} \text{ für die aufsteigende natürliche Zustandslinie,}$$

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_- = \frac{1}{\frac{\partial^2 F}{\partial l^2} - f} \text{ für die absteigende natürliche Zustandslinie,}$$

somit

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_- = - \frac{2f}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 - f^2}.$$

Nach 89) und 90) ist der Nenner positiv; da für diesen Fall f negativ sein sollte, so wird

$$\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_- > 0.$$

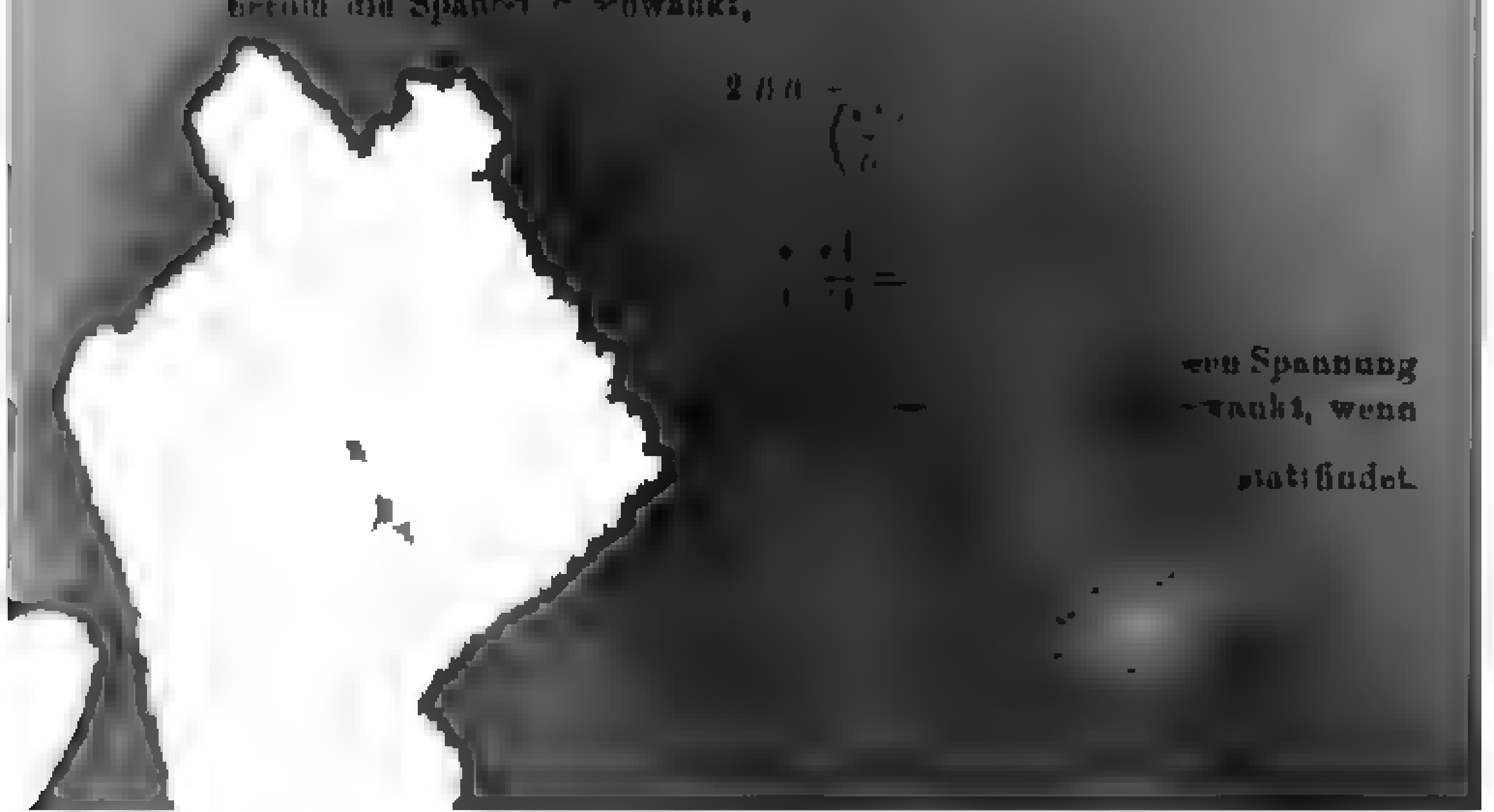
Die Spannung σ nehme um eine Grösse a zu oder ab und gehe darauf wieder auf den ursprünglichen Werth σ_0 zurück. Dann ist, falls a einen kleinen Betrag hat,

$$l' - l = \left[\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_-\right] a.$$

$l' - l$ bedeutet die Zunahme der Dilatation in Folge der Spannungsänderung. Geschieht die Schwankung der Spannung in der Zeiteinheit n Mal hinter einander, so ist die mittlere Geschwindigkeit u, mit der die Dilatation sich zu ändern strebt,

$$u = n a \left[\left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_+ - \left(\frac{dl}{d\sigma}\right)_-\right].$$

Also indem wir f auf den Spannungswerth σ_0 beziehen, um welchen herum die Spannung schwankt,



...von Spannung ...wankt, wenn ... stattfindet.

Wir haben aber

$$\frac{\partial u}{\partial l} = -2na\,\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 \frac{\partial f}{\partial l} - 2f\,\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\,\frac{\partial^3 F}{\partial l^3} + f^2\,\frac{\partial f}{\partial l}}{\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 - f^2\right]^2}.$$

Der Nenner ist positiv, das Zeichen hängt also ab von dem Zeichen des Zählers.

Ist die Aenderung pseudoreversibel, so haben wir $f = 0$ zu setzen. Dann bleibt

$$\frac{\partial u}{\partial l} = -2na\,\frac{\frac{\partial f}{\partial l}}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2},$$

und es hat $\frac{\partial u}{\partial l}$ entgegengesetztes Zeichen wie $\frac{\partial f}{\partial l}$. Da letztere Grösse positiv oder negativ sein kann, vermag die Grösse $\frac{\partial u}{\partial l}$ ebenfalls positiv oder negativ zu sein, so dass die Deformation sich beschleunigt oder verzögert, je nachdem die Function f mit wachsender Dilatation abnimmt oder zunimmt.

Ferner haben wir für $\frac{\partial u}{\partial l} = 0$, also für gleichmässiges Fortschreiten der Dilatation in pseudoreversiblem Vorgange

$$\frac{\partial f}{\partial l} = 0.$$

Das würde besagen, dass f in Bezug auf l überhaupt constant ist, was bedeutungslos ist. Allgemein aber kann $\frac{\partial u}{\partial l} = 0$ sein, entweder wenn a oder n Null ist, was eben zur Folge hätte, dass die Spannung überhaupt nicht schwanken soll, oder wenn

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)^2 \frac{\partial f}{\partial l} - 2f\,\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\,\frac{\partial^3 F}{\partial l^3} + f^2\,\frac{\partial f}{\partial l} = 0$$

[illegible]as ist eine Gleichung zwischen den Grössen l und σ_0 und stellt [illegible]ie in der l, σ_0-Ebene dar. Die Linie trennt zwei Gebiete von [illegible] Ihr selbst gehören Deformationen an, die sich in Folge von [illegible]igen Schwankungen der Spannung um einen Mittelwerth [illegible]leunigen, noch verzögern. Von den beiden Gebieten be[illegible]eformationen, die sich in Folge solcher Schwankungen be[illegible] solche, die sich verzögern. Da die Gleichung [illegible]ch erfüllt ist, so geht diese Grenzlinie durch

denjenigen Punkt l', σ_0', für welchen die Dilatation den Grenzwerth hat, unterhalb dessen der Zustand stabil sein kann, oberhalb dessen er labil ist. Die Coordinaten dieses Punktes sind eben die aus den Gleichungen

$$f = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial l} = 0$$

zu berechnenden, und die Grenzlinie schneidet die Zustandslinie in diesem Punkte.

Ist der Vorgang so geartet, dass sein Weg die Grenzlinie schneidet, so bringen die Spannungsschwankungen zuerst verlangsamte Deformation hervor, dann gleichmässig sich ändernde, zuletzt beschleunigte Deformation, alles in Abhängigkeit von der Spannung σ_0, um welche die Schwankungen geschehen sollen, und der zugehörigen Dilatation.

Da letztere je nach der Stelle des Drahtes verschieden ist, so wird auch die Geschwindigkeit der Deformation in Folge Schwankungen längs des Drahtes variiren. Wie sie variirt, hängt nun von f und F ab. Sind f und die freie Energie so geartet, dass $\frac{\partial u}{\partial l}$ positiv ist, so nimmt die Geschwindigkeit der Deformation längs des Drahtes nach oben hin stetig ab. Findet das Umgekehrte statt, so wächst sie nach oben hin stetig an. Nun nimmt mit wachsender Dilatation zugleich der Querschnitt ab. Giebt es also im Draht eine Stelle, für welche die Dilatation rascher wächst als für die sie umgebenden Stellen — was von der Natur der Functionen F und f abhängt — so wird an dieser Stelle die Dilatation am raschesten ansteigen, der Draht wird also daselbst den Querschnitt rascher verkleinern als an anderen Stellen und eine Einschnürung erhalten, die gegebenen Falls das Zerreissen des Drahtes herbeiführen kann. Das wird dort geschehen, wo $\frac{\partial u}{\partial l}$ ein absolutes Maximum hat, während es zugleich negativ ist, also für

$$\frac{\partial^2 u}{\partial l^2} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial l} < 0.$$

In ähnlicher Weise behandelt Herr Duhem die Umwandlung des Schwefels in verschiedene Modificationen, die Erscheinung der Härtung der Metalle u. s. f. Auf einiges die Legierung der Metalle Betreffende kommen wir noch zurück. Alles thut nur dar, dass man in die Theorie das hinein interpretiren kann, was die Erfahrung bietet. Indessen ist damit doch schon etwas gewonnen.

Die letzte zu erwähnende Theorie ist von verschiedenen Forschern bearbeitet. Eine zusammenfassende und erweiterte Darstellung hat Herr Ladislaus Natanson gegeben[1]). Ich trage sie um so lieber

^{1}) Z [illegible] physik [illegible] ie, Bd. 21 (1896). S [illegible]



vor, als ich selbst schon vor mehr als 15 Jahren eine ähnliche Theorie entworfen habe, die nur, weil ich sie nicht anzuwenden wusste, bei Seite gelegt wurde. Der Grundgedanke ist der nämliche, der Maxwell bei der Ableitung seiner grossartigen Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen geleitet hat, nämlich die Benutzung der Lagrange'schen Gleichungen der Mechanik, die auch aus dem Hamilton'schen Princip abgeleitet werden können, indem den Grössen, die daselbst vertreten sind, umfassendere Bedeutung verliehen wird.

Es sei der Zustand eines Systems bestimmt durch die unabhängigen Variabeln $q_1, q_2, \ldots, q_n$ und deren Differentialquotienten nach der Zeit, die wir $q_1', q_2', \ldots, q_n'$ nennen. Die von aussen auf das System geleistete Arbeit bei einer virtuellen Aenderung der Variabeln ist

96) $$-\delta W = \Sigma P_i \delta q_i,$$

woselbst P_i die „Kraft" ist, welche die Aenderung der Variabeln q_i bewirkt.

Die Energie U soll abhängen sowohl von den Variabeln als von ihren Veränderungen mit der Zeit, wir bezeichnen sie deshalb mit einem anderen Buchstaben T und setzen hiernach

97) $$\delta T = \sum \frac{\partial T}{\partial q_i}\delta q_i + \sum \frac{\partial T}{\partial q_i'}\delta q_i'.$$

Endlich nennen wir die vom System während einer Zeiteinheit aufgenommene Wärme Q.

Nunmehr ergiebt das Hamilton'sche Princip für einen Vorgang im Zeitabschnitt $t_1 - t_0$, an dessen Anfang und Ende Variationen nicht mehr möglich sind,

98) $$\int_{t_0}^{t_1} (\delta T - \Sigma P_i \delta q_i - J\delta Q)\, dt = 0.$$

Wir betrachten zunächst den Fall einfacher Wärmeleitung. Die Wärme Q kann dann in ein Element des Körpers nur durch die Oberfläche eindringen; nennen wir $d\sigma$ ein Element dieser Oberfläche, Q' die eine Einheit derselben treffende Wärmemenge, (Q', n) den Winkel zwischen der Richtung des Wärmestromes und der nach innen gezogenen Normale an $d\sigma$, so ist

99_1) $$Q = \iint Q' \cos(Q', n)\, d\sigma$$

und in bekannter Umwandlung

99_2) $$Q = \iiint \left(\frac{\partial Q_x'}{\partial x} + \frac{\partial Q_y'}{\partial y} + \frac{\partial Q_z'}{\partial z}\right) dV,$$

falls dv ein Raumelement des Körpers bedeutet. Ist der Körper, wie wir annehmen, sehr klein, so geht das über in

99₃) $$Q = \left(\frac{\partial Q'_x}{\partial x} + \frac{\partial Q'_y}{\partial y} + \frac{\partial Q'_z}{\partial z}\right) d V.$$

Q'_x, Q'_y, Q'_z sind die Componenten der Wärmemengen. In diesem Falle also haben wir

100) $$\int_{t_0}^{t_1} \left[\delta T - \sum P_i \delta q_i - J\left(\frac{\partial Q'_x}{\partial x} + \frac{\partial Q'_y}{\partial y} + \frac{\partial Q'_z}{\partial z}\right) d V\right] d t.$$

Die Grösse T ist unbekannt; man weiss nicht von vornherein, wie sie von den einzelnen Variabeln abhängt. In Bezug auf eine solche Variabele, die Temperatur, vermögen wir aber aus dem Vorgang reiner Wärmeleitung eine Angabe zu machen. Allem nach, was wir hierüber wissen, hängt nämlich die Wärmebewegung nur von der Temperaturänderung ab, nicht von der Beschleunigung oder Verzögerung, mit der diese Aenderung vor sich geht. Daraus folgt bei Berücksichtigung der Hamilton'schen Gleichung, dass δT von einer Veränderung von ϑ' unabhängig sein muss. Hiernach ist T nur noch Function von ϑ, nicht mehr von ϑ'. Wir bezeichnen jetzt die Variabeln ausser ϑ mit ξ_1, ξ_2, ... und ihre Differentialquotienten nach der Zeit mit ξ'_1, ξ'_2 ... Dann ist also

101) $$\delta T = \frac{\partial T}{\partial \vartheta} \delta \vartheta + \sum \frac{\partial T}{\partial \xi_i} \delta \xi_i + \sum \frac{\partial T}{\partial \xi'_i} \delta \xi'_i$$

$$- \delta W = \sum P_i \delta \xi_i$$

$$\delta Q = Q^0 \delta \vartheta + \delta Q',$$

woselbst $\delta Q'$ nur von den Variationen der ξ abhängen kann. Die Wärmeleitung ist ein nicht umkehrbarer Vorgang, wollen wir auf die bekannten Gleichungen zurückkommen, so müssen wir für nicht umkehrbare Vorgänge $Q^0 = 0$ ansetzen. Also die Hypothesen, die wir bis jetzt gemacht haben, sind

102) $$\begin{cases} \dfrac{\partial T}{\partial \vartheta'} = 0 \text{ für alle Vorgänge,} \\ \dfrac{\partial Q}{\partial \vartheta} = 0 \text{ für nicht umkehrbare Vorgänge.} \end{cases}$$

Im Falle reiner Wärmeleitung soll T auch nicht von den ξ' abhängen. Ferner haben wir für wirkliche Vorgänge, welche in der Zeit variiren,

$$\delta \vartheta = \frac{d \vartheta}{d t} \delta t, \quad \delta \xi_i = \frac{d \xi}{d t} \delta t.$$

Die Hamilton'sche Gleichung geht also über in

$$\int_{t_0}^{t_1} \left[\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \frac{d \vartheta}{d t} + \sum \frac{\partial T}{\partial \xi_i} \frac{d \xi_i}{d t} - J\left(\frac{\partial Q'_x}{\partial x} + \frac{\partial Q'_y}{\partial y} + \frac{\partial Q'_z}{\partial z}\right) d V\right] \delta t \, d t$$

und wir bekommen, wenn als Variabele nur die Coordinaten angesehen werden,

103) $$\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\partial T}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial T}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial T}{\partial z}\frac{dz}{dt} = J\left(\frac{\partial Q'_x}{\partial x} + \frac{\partial Q'_y}{\partial y} + \frac{\partial Q'_z}{\partial z}\right) d V.$$

Nun bedarf es für diesen Fall noch einer Hypothese über die Abhängigkeit der Grössen T und Q'_x, Q'_y, Q'_z von der Temperatur. Diese besteht darin, dass man setzt

104) $$\left\{\begin{array}{l} T = J\mu c_v \vartheta d V, \\ Q'_x = a_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + a_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + a_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \quad Q'_y = b_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + b_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + b_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \\ Q'_z = c_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + c_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + c_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \end{array}\right.$$

Alsdann giebt die Gleichung 103) sofort die Fourier'sche Gleichung für die Wärmeleitung. Von allgemeiner Bedeutung sind nur die Hypothesen unter 102); die anderen sind besondere Hypothesen für den besonderen Fall einer Wärmebewegung. Erstere behalten wir also allgemein bei.

Wenn wir in der Hamilton'schen Gleichung 98) δQ ersetzen durch $\Sigma R_i \delta q_i$, indem wir mit $R_i \delta q_i$ diejenige Wärmemenge bezeichnen, welche bei Aenderung der Variabeln q_i um δq_i aufgenommen wird, also

105) $$\delta Q = \Sigma R_i \delta q_i$$

setzen, so geht diese Gleichung über in

106) $$\int_{t_0}^{t_1} [\delta T - \Sigma (P_i + J R_i) \delta q_i] dt = 0,$$

woraus in bekannter Weise die Lagrange'schen Gleichungen folgen

107) $$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial q'_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} - P_i - J R_i = 0.$$

Diese führen, ebenfalls in bekannter Weise, zu dem Princip der Erhaltung der Kraft, indem sie ergeben

108) $$J \delta Q = \delta T - \Sigma P_i \delta q_i,$$

der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Wir theilen nun die Energie T in zwei Theile, einer U^0 soll nur von den Variabeln abhängig sein, der andere T^0 auch von den Veränderungen dieser Variabeln, dann ist

$$109)\quad \delta T = \frac{\partial U^0}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial T^0}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \sum \frac{\partial U^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i'.$$

Wir machen jetzt eine weitere Hypothese über die Gesammtenergie T, nämlich, dass T^0 von ϑ nicht abhängt, setzen also auch

$$110)\quad \frac{\partial T^0}{\partial \vartheta} = 0 \text{ für alle Vorgänge},$$

so dass ist

$$111)\quad \delta T = \frac{\partial U^0}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \sum \frac{\partial U^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i'.$$

Ferner nennen wir den Theil der Gesammtwärme, welcher einem etwa umkehrbaren Theil des Vorganges angehört, Q^0, den anderen, zum nicht umkehrbaren Theile gehörigen Q'; die entsprechenden R sollen R^0 und R' heissen, so ist also

$$112)\quad \delta Q = \delta Q^0 + \delta Q' = \Sigma R_i^0 \delta\xi_i + \Sigma R_i' \delta\xi_i + R^0\delta\vartheta,$$

da nach der zweiten Hypothese unter 102) der nicht umkehrbare Theil der Wärme von der Temperatur nicht abhängen soll.

Nunmehr wird, indem man setzt

$$113)\quad \frac{\partial U^0}{\partial \xi_i} - JR_i^0 = \frac{\partial F'}{\partial \xi_i},$$

das Hamilton'sche Princip

$$114)\quad \int_{t_0}^{t_1}\Big[\sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i}\delta\xi_i + \sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i' + \sum \frac{\partial F'}{\partial \xi_i}\delta\xi_i - \sum P_i\delta\xi_i + \left(\frac{\partial U^0}{\partial \vartheta} - JR^0\right)\delta\vartheta - J\sum R_i'\delta\xi_i\Big]dt = 0.$$

Da die Variation der Temperatur von allen anderen Variationen unabhängig ist, muss schon sein

$$115)\quad \frac{\partial U^0}{\partial \vartheta} = JR^0$$

und dann bleibt

$$116)\quad \int_{t_0}^{t_1}\Big[\sum\left(\frac{\partial T^0}{\partial \xi_i} + \frac{\partial F'}{\partial \xi_i} - P_i - JR_i'\right)\delta\xi_i + \sum \frac{\partial T^0}{\partial \xi_i'}\delta\xi_i'\Big]dt = 0.$$

In umkehrbaren Vorgängen sind die $R' = 0$, ferner kommen die Differentialquotienten der Variabeln nicht in Betracht, sobald solche Vorgänge lediglich als solche beobachtet werden, die von Gleichgewicht

zu Gleichgewicht führen (S. 372). Es kommt also überhaupt die ganze Grösse T nicht in Betracht, da der von den Variabeln allein abhängige Theil als in F' mit eingeschlossen angesehen werden kann, U^0 ist dann die ganze innere Energie und gleich U. Somit hätten wir

117) $$\int_{t_0}^{t_1} \left(\sum - \frac{\partial F'}{\partial \xi_i} + P_i\right) \delta \xi_i = 0$$

und, weil alle Variabeln unabhängig sein sollen,

118) $$P_i = \frac{\partial F''}{\partial \xi_i}.$$

Setzt man jetzt

119) $$R^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}, \quad R_i^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \xi_i},$$

$$\delta Q^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \delta \vartheta + \vartheta \sum \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \delta \xi_i = \vartheta \delta S,$$

wo also S eine neue Function bedeutet, so hat man nach 115), indem U^0 jetzt mit U bezeichnet wird,

120) $$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

und nach 113)

121) $$\frac{\partial F'}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U}{\partial \xi_i} - J \vartheta \frac{\partial S}{\partial \xi_i},$$

somit nach 118)

122) $$P_i = \frac{\partial U}{\partial \xi_i} - J \vartheta \frac{\partial S}{\partial \xi_i} = \frac{\partial}{\partial \xi_i} (U - J \vartheta S) = \frac{\partial F}{\partial \xi_i}.$$

Die Gleichungen 120) nnd 122) sind die bekannten Grundformeln der Thermodynamik für umkehrbare Vorgänge, in denen S die Entropie, F die freie Energie bedeutet. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass in Folge der Gleichsetzung von δQ^0 mit $\vartheta \delta S$ das zweite Princip der Thermodynamik schon eingeführt ist. Also ohne dieses Princip sind die Gleichungen 120) und 122) nicht abgeleitet und auch auf diesem Wege nicht ableitbar. (Vergl. Bd. I, Abschn. 12.)

Die Hauptgleichungen, welche diese Theorie eigentlich ergiebt, sind die 115) und 118), also

123) $$\begin{cases} \dfrac{\partial U}{\partial \vartheta} = J R^0, \\ P_i = \dfrac{\partial F}{\partial \xi_i} = \dfrac{\partial U}{\partial \xi_i} - J R_i^0. \end{cases}$$

Dass eine Function S existirt, als deren Differentialquotienten nach den betreffenden Variabeln sich die Grössen $\frac{R^0}{\vartheta}$ und $\frac{R_i^0}{\vartheta}$ darstellen lassen, ist rein hypothetisch und bedeutet eben den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre für umkehrbare Vorgänge.

Von nicht umkehrbaren Vorgängen haben wir den der Wärmeleitung schon betrachtet und zur Ermittelung der Abhängigkeit der Energie T von ϑ' benutzt. Den Vorgang der Reibung zu untersuchen, ist nicht mehr nöthig; das ist bereits in der Darlegung der Theorieen von Kirchhoff und Maxwell geschehen (Bd I, 7. Cap., dieser Band, Abschn. 60 und 67). Die Kirchhoff'sche Theorie insbesondere hat ja unmittelbar die Gleichungen der Mechanik und Thermodynamik zur Grundlage. Wir nehmen den Vorgang der Diffusion, bei diesem bewegen sich zwei oder mehr Substanzen in einander. Wir nehmen der Einfachheit halber nur zwei Substanzen an. Für beide zusammen wird gesetzt

$$124)\quad \int_{t_0}^{t_1} (\delta T_1^0 + \delta T_2^0 + \delta U_1^0 + \delta U_2^0 - \Sigma P \delta \xi_i - J \delta Q') = 0.$$

Von der Reibung bei der Diffusion sieht Herr Natanson ab. Die T^0 setzt er an als die lebendigen Kräfte der Bewegung der Theilchen, die U als die Arbeiten bei der Ausdehnung der einzelnen Substanzelemente in Folge der Bewegung, die P als die äusseren, und Druckkräfte, welche auf die Elemente wirken. Sind also dV_1, dV_2 Raumelemente der einen und der anderen Substanz, μ_1, μ_2 die entsprechenden Dichten; p_1, p_2 die Drucke; X_1, Y_1, Z_1; X_2, Y_2, Z_2 die Componenten der äusseren Kräfte; $d\sigma_1$, $d\sigma_2$ Flächenelemente, $u_1, v_1, w_1, u_2; v_2, w_2$ die Geschwindigkeitscomponenten, so wird hiernach angenommen

$$125)\quad \begin{cases} \delta T_1^0 = \frac{1}{2}\iiint \mu_1 \, dV_1 \, (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2), \\ \delta T_2^0 = \frac{1}{2}\iiint \mu_2 \, dV_2 \, (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2). \end{cases}$$

$$126)\quad \begin{cases} \delta U_1^0 = -\iiint dV_1 p_1 \left(\frac{\partial \delta x_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta y_1}{\partial y_1} + \frac{\partial \delta z_1}{\partial z_1}\right), \\ \delta U_2^0 = -\iiint dV_2 p_2 \left(\frac{\partial \delta x_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta y_2}{\partial y_2} + \frac{\partial \delta z_2}{\partial z_2}\right), \end{cases}$$

$$127)\quad \begin{aligned} \sum P_i \delta \xi_i = & \iiint \mu_1 \, dV_1 \, (X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + Z_1 \delta z_1) \\ & + \iiint \mu_2 \, dV_2 \, (X_2 \delta x_2 + Y_2 \delta y_2 + Z_2 \delta z_2) \\ & - \iint p_1 \, d\sigma_1 \, [\cos(n_1, x) \delta x_1 + \cos(n_1, y) \delta y_1 + \cos(n_1, z) \delta z] \\ & - \iint p_2 \, d\sigma_2 \, [\cos(n_2, x) \delta x_2 + \cos(n_2, y) \delta y_2 + \cos(n_2, z) \delta z]. \end{aligned}$$

Wenn die beiden Elemente dV_1, dV_2 sich in einem Moment an einer und derselben Stelle befinden, so gehen sie im nächsten Moment aus einander. Es wird nun angenommen, dass dabei Wärme entsteht oder verbraucht wird, welche von der Geschwindigkeit des Auseinandergehens abhängt. Die als Aequivalent der Energieänderung also auftretende Wärmeänderung wächst dann proportional der lebendigen Kraft, der relativen Bewegung der beiden Substanzen, so dass wir zunächst hätten

$$\text{128)} \quad \delta Q' = + \iiint \mu_1 \mu_2 A\, d V \,[(u_2 - u_1)(\delta x_2 - \delta x_1) + (v_2 - v_1)(\delta y_2 - \delta y_1) + (w_2 - w_1)(\delta z_2 - \delta z_1)].$$

A entspricht dem Diffusionsquotienten, dV kann eines der beiden Raumelemente bedeuten. Man hat nun durch partielle Integration

$$\delta U_1^0 = - \iint p_1\, d\sigma_1 \,[cos(n_1, x)\,\delta x_1 + cos(n_1, y)\,\delta y_1 + cos(n_1, z)\,\delta z_1] + \iiint d V_1 \left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1}\,\delta x_1 + \frac{\partial p_1}{\partial y_1}\,\delta y_1 + \frac{\partial p_1}{\partial z_1}\,\delta z_1\right),$$

und ähnlich δU_2^0. Die Flächenintegrale heben sich gegen die in den Ausdrücken für $\Sigma P_i \delta \xi_i$ auf. Ferner hat man beispielsweise

$$\frac{1}{2}\iiint \mu_1\, d V_1\, \delta u_1^2 = \iiint \mu_1\, d V_1\, u_1\, \delta u_1 = \iiint \mu_1\, d V_1\, u_1\, \frac{d(\delta x_1)}{d t},$$

und

$$\int_{t_0}^{t_1}\left(\iiint \mu_1\, d V_1\, u_1\, \frac{\partial \delta x_1}{d t}\right) d t = \left(\iiint \mu_1\, u_1\, d V_1\, \delta x_1\right) - \int_{t_0}^{t_1}\iiint\left(\mu_1\, d V_1\, \frac{d u_1}{d t}\,\delta x_1\right) d t.$$

Das Hamilton'sche Princip gilt aber unter der Festsetzung, dass alle Variationen im Beginn und am Ende des Vorganges Null sind, also fällt rechts das erste Glied fort. So erhalten wir

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta T_1^0\, d t = - \int_{t_0}^{t_1}\iiint \mu_1\, d V_1 \left(\frac{d u_1}{d t}\,\delta x_1 + \frac{d v_1}{d t}\,\delta y_1 + \frac{d w_1}{d t}\,\delta z_1\right) d t$$

und ähnlich das Integral von δT_2^0. Alles zusammen wird

Δ nennt er mit Lord Rayleigh die Dissipationsfunction. Beträgt diese Function für die Masseneinheit Δ', so gilt für die Masse M

$$\Delta = \iiint \mu\, dV \Delta'. \tag{133}$$

Irreversible Vorgänge sind nun wesentlich natürliche Vorgänge. Wie am Beispiel der Wärmeleitung und der Diffusion klar wird, zielen sie auf Ausgleichung vorhandener Ungleichheiten und führen zuletzt zu stabilem Gleichgewicht. Es verzehrt sich also auch die den Vorgängen äquivalente Wärmeaufnahme oder -ausgabe. Die Geschwindigkeit, mit der dieses geschieht, hängt von der Aenderung der Dissipationsfunction, also von $\frac{d\Delta}{dt}$, ab. Für diese Aenderung nimmt der genannte Forscher drei Momente an, die den von Maxwell (Bd. I, S. 277 ff.) in seiner Gastheorie allgemein für Aenderung in Gasen festgesetzten nachgebildet sind, nämlich Aenderung, welche die unmittelbare Berührung mit der Aussenwelt hervorbringt, Aenderung durch äussere Fernkräfte, Aenderung durch innere Vorgänge. Wir haben dann ganz so wie in der Maxwell'schen Gastheorie, indem wir alles auf Mittelwerthe durch den ganzen Körper beziehen, und u, v, w die Componenten der Massenbewegung, ξ, η, ζ die der Molekularbewegung nennen (Bd. I, S. 278, Gleichung I_1)

$$\begin{aligned} \mu \frac{d\overline{\Delta'}}{dt} = &- \left(\frac{\partial(\mu \overline{\xi \Delta'})}{\partial x} + \frac{\partial(\mu \overline{\eta \Delta'})}{\partial y} + \frac{\partial(\mu \overline{\zeta \Delta'})}{\partial z}\right) \\ &+ \mu \left(X \frac{\partial \overline{\Delta'}}{\partial u} + Y \frac{\partial \overline{\Delta'}}{\partial v} + Z \frac{\partial \overline{\Delta'}}{\partial w}\right) \\ &+ \mu \frac{D\overline{\Delta'}}{Dt}, \end{aligned} \tag{134}$$

also

$$\begin{aligned} \mu \frac{d\Delta}{dt} = &- \iiint \left(\frac{\partial \mu \overline{\xi \Delta'}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta \Delta'}}{\partial v} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta \Delta'}}{\partial z}\right) dV \\ &+ \iiint \mu \left(X \frac{\partial \overline{\Delta'}}{\partial u} + Y \frac{\partial \overline{\Delta'}}{\partial v} + Z \frac{\partial \overline{\Delta'}}{\partial w}\right) dV \\ &+ \iiint \mu \frac{D\overline{\Delta'}}{Dt}\, dV. \end{aligned} \tag{135}$$

[illegible] Maxwell'schen Gastheorie bereitet das dritte Glied die [illegible] Schwierigkeiten. Es wird über dasselbe eine Hypothese g[illegible] der die von mir im ersten Bande, Seite 291 dieses Werkes, [illegible]reinstimmt. Nämlich es wird gesetzt

$$\frac{D\overline{\Delta'}}{Dt} = -\frac{2\overline{\Delta'}}{\tau}.$$

Dass eine solche Hypothese selbst in der Theorie der Gase nicht immer ausreicht und nicht immer ausreichen kann, ist ebenda, Seite 292, bemerkt (vergl. Gleichungen 91). Die Grösse τ ist die „Relaxationsdauer“. Demnach ginge die innere Veränderung des Wärmevorganges proportional diesem Wärmevorgange selbst vor sich und umgekehrt proportional einer von der Beschaffenheit der Körper abhängigen Periode.

Wenden wir uns wieder zum Fall der Diffusion. Hier verzehrt sich offenbar der Vorgang, wenn die Geschwindigkeiten ausgeglichen sind. Daher setzt man

137) $$\varDelta = \frac{1}{2}\iiint A\,\mu_1\,\mu_2\,dV[(u_2-u_1)^2+(v_2-v_1)^2+(w_2-w_1)^2]$$

(wie schon früher bemerkt).

Wir haben nun nach der Maxwell'schen Theorie der Diffusion (S. 345, Gleichungen 14) im ersten Bande)

138) $$\left\{\begin{aligned}\frac{Du_1}{Dt} &= \mathfrak{b}\,\mu_2(u_2-u_1), & \frac{Du_2}{Dt} &= \mathfrak{b}\,\mu_1(u_1-u_2),\\ \frac{Dv_1}{Dt} &= \mathfrak{b}\,\mu_2(v_2-v_1), & \frac{Dv_2}{Dt} &= \mathfrak{b}\,\mu_1(v_1-v_2),\\ \frac{Dw_1}{Dt} &= \mathfrak{b}\,\mu_2(w_2-w_1), & \frac{Dw_2}{Dt} &= \mathfrak{b}\,\mu_1(w_1-w_2),\end{aligned}\right.$$

also

139) $$\left\{\begin{aligned}\frac{D(u_2-u_1)}{Dt} &= -\mathfrak{b}(u_2-u_1)(\mu_1+\mu_2),\\ \frac{D(v_2-v_1)}{Dt} &= -\mathfrak{b}(v_2-v_1)(\mu_1+\mu_2),\\ \frac{D(w_2-w_1)}{Dt} &= -\mathfrak{b}(w_2-w_1)(\mu_1+\mu_2),\end{aligned}\right.$$

und es geht die Gleichung für $\varDelta$ über in

140) $$\varDelta = -\frac{1}{2}\iiint\frac{\mu_1\mu_2}{(\mu_1+\mu_2)}\frac{A}{\mathfrak{b}}\,dV\Big[(u_2-u_1)\frac{D(u_2-u_1)}{Dt} + (v_2-v_1)\frac{D(v_2-v_1)}{Dt} + (w_2-w_1)\frac{D(w_2-w_1)}{Dt}\Big],$$

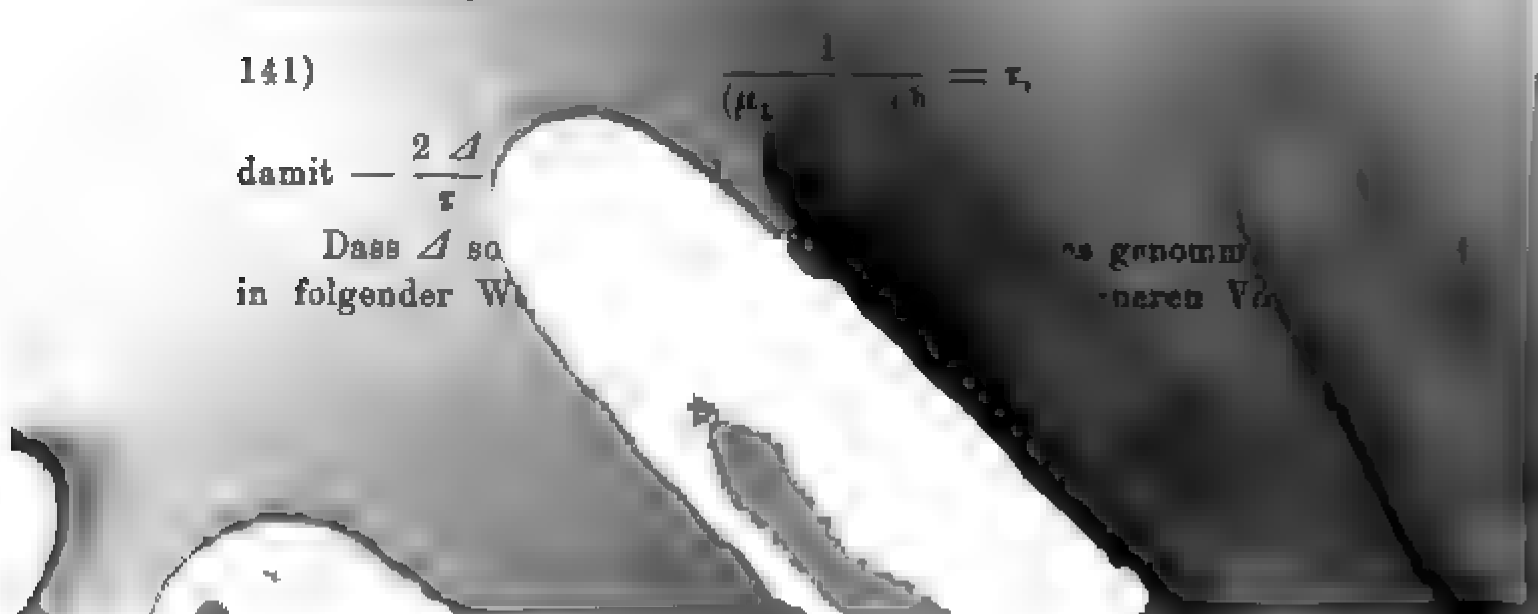
somit muss sein

141) $$\frac{1}{(\mu_1 \ldots)\mathfrak{b}} = \tau,$$

damit $-\frac{2\varDelta}{\tau}$ [illegible]

Dass $\varDelta$ so[illegible] ...es genomm[illegible]

in folgender W[illegible] ...neren V[illegible]



lebendige Kraft der ganzen Bewegung nicht beeinflusst wird, haben wir

$$142)\quad \frac{1}{2}\frac{D}{Dt}\left\{\iiint dV\left[\mu_1(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+\mu_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\mu_1(\overline{\xi_1^2}+\overline{\eta_1^2}+\overline{\zeta_1^2})+\mu_2(\overline{\xi_2^2}+\overline{\eta_2^2}+\overline{\zeta_2^2})\right]\right\}=0.$$

Darf man nun die Aenderungen D wie gewöhnliche Differentiale behandeln, so ist $Du_1^2 = 2u_1 Du_1$, somit nach den Gleichungen 138)

$$\frac{1}{2}\frac{D}{Dt}\left\{\iiint dV\left[\mu_1(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+\mu_2(u_2^2+v_2^2+w_2^2)\right]\right\}$$
$$=\iiint \mathfrak{b}\mu_1\mu_2\left[(u_2-u_1)^2+(v_2-v_1)^2+(w_2-w_1)^2\right]dV.$$

Also auch

$$\frac{1}{2}\frac{D}{Dt}\left\{\iiint dV\left[\mu_1(\overline{\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2})+\mu_2(\overline{\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2})\right]\right\}$$
$$=\iiint \mathfrak{b}\mu_1\mu_2\left[(u_2-u_1)^2+(v_2-v_1)^2+(w_2-w_1)^2\right]dV.$$

Früheren Annahmen aus der kinetischen Theorie der Körper zufolge ist aber das dreifache Integral in der ersten Zeile dem Wärmeinhalt der beiden in einander diffundirenden Substanzen proportional, das dreifache Integral in der zweiten Zeile ist proportional Δ, somit dient diese Function in der That, die Aenderungen dieses Wärmeinhaltes bei Diffusionsvorgängen zu ermitteln.

Diese Theorie ist sehr elegant und sehr allgemein, denn sie umfasst nicht bloss die Statik, sondern auch die Dynamik der Wärmevorgänge. Aber ihre Anwendung ist ebenso voll unsicherer Voraussetzungen, wie die der anderen Theorieen. Das kann auch gar nicht anders sein, da uns der Mechanismus der Vorgänge in der Natur noch gänzlich verhüllt ist. Zu Erfolgen gelangen wir einstweilen nur, wo ein Einblick in diesen Mechanismus entbehrt werden kann, wie bei den umkehrbaren Vorgängen, wo zwei Hypothesen genügen, uns der Nothwendigkeit dieses Einblickes zu entheben. Bei den nicht umkehrbaren scheint es für jeden Vorgang noch besonderer Hypothesen zu bedürfen. Nach meinem Dafürhalten wird der Weg über dem Hamilton'schen Princip, besser über dem der kleinsten Wirkung, wohl der gangbarste sein, solche Hypothesen einzuführen und in die Eigenart der nicht umkehrbaren Vorgänge einzudringen. Es mangelt übrigens auch an [illegible] ausreichenden experimentellen Studium dieser Vorgänge. Scheint [illegible] gar zweifelhaft, ob nicht die Diffusion ein umkehrbarer Vor-

72. Thermodynamische Kinetik.

Die thermodynamische Kinetik als Lehre von den Vorgängen bei Veränderungen der Körper zerfällt in zwei Theile. Der erste betrifft die Veränderungen selbst, und hat seine Erledigung in den früheren Abschnitten schon gefunden, denn im Wesentlichen handelt es sich um nichts anderes und kann es sich um nichts anderes handeln, als um die Bedingungen für das Gleichgewicht, das heisst für bestimmte Zustände, in denen sich die Producte der Veränderungen erhalten können. Der zweite Theil beschäftigt sich mit dem Gange der Veränderungen, und mit diesem Theile haben wir es nun zu thun. Hier tritt als neue Grösse die Zeit ein, wodurch wir die Geschwindigkeit der Veränderungen ermitteln.

Von vornherein ist klar, dass die Thermodynamik allein nicht ausreichen kann, die Gesetze, welche diese Geschwindigkeit regeln, zu begründen, denn die Geschwindigkeit muss, ausser von den Wärmevorgängen, von der Natur der Körper, welche bei den Veränderungen betheiligt sind, abhängen, ferner von den Kräften, welche die verschiedenen Körper in ihren Berührungsstellen auf einander ausüben, sodann von den äusseren auf sie einwirkenden Kräften u. s. f.

Für manche thermodynamische Vorgänge hat sich ein Ausdruck finden lassen, der die Kenntniss aller vorbezeichneten Umstände und Einzelheiten entbehrlich macht. Der Ausdruck gipfelt in der Einführung gewisser Grössen und Hypothesen, die physikalisch vorzustellen meist recht schwer ist. Dahin gehört der Vorgang der Wärmebewegung selbst und der Wärmeabgabe bezw. Wärmeaufnahme. Jener führt zum Begriff der „Leitungsfähigkeit" der Substanzen, und es ist schon bei Gasen nicht leicht, den Mechanismus dieser Leitungsfähigkeit aufzufassen. Sie nimmt denn auch eine besondere Ansicht von der Wärme zu Hülfe, indem sie dieses Agens — in der alten Theorie — wie eine schwerelose alles durchdringende Flüssigkeit betrachtet, deren Bewegung, soweit jene Leitungsfähigkeit in Frage kommt, nur von der Substanz abhängig ist, oder — in der neuen Theorie — als die lebendige Kraft der Molekularschwingungen der Substanzen ansieht, worin der Zusammenhang mit den Substanzen gleichwohl nur ein loser ist. Aus beiden Ansichten ergiebt sich dann eine Gleichung, die Fourier'sche, welche die Geschwindigkeit der Wärmebewegung, gemessen durch die Geschwindigkeit der Temperaturänderung, in jedem genau definirten Falle zu berechnen gestattet. Aehnlich verhält es sich mit der Bewegung der Wärme nach aussen und innen; Newton's sogenanntes Abkühlungsgesetz erlaubt es, jeder näheren Vorstellung von diesem Vorgange sich zu entschlagen. In dieser Weise wird aber meist in den Naturwissenschaften gearbeitet. Ueber die Bewegung der Wärme ist schon bei mehreren Gelegenheiten

gehandelt (Bd. I, S. 257, Bd. II, S. 73 und 276). Nun weitere Fragen auf dem Gebiete physikalischer und chemischer Vorgänge. Wie rasch z. B. gefrieren Körper? Es liegt eine grosse Zahl von Untersuchungen hierüber vor. Thut man eine Flüssigkeit in ein Rohr und stellt dieses in ein Bad, in dem die Flüssigkeit sich unterkühlt, so beginnt sie zu gefrieren; im Allgemeinen schreitet das Gefrieren nach oben fort. Die Geschwindigkeit, mit der dieses geschieht, fand Gernez[1]) proportional der Unterkühlung, also, da der schon erstarrte Theil an der Berührungsfläche die normale Gefriertemperatur hat, proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem noch flüssigen Theile und dem schon starren Theile an der Grenzfläche zwischen beiden. Nennen wir die normale Gefriertemperatur ϑ_0, die Temperatur der Flüssigkeit an der Grenzfläche ϑ, so wäre also nach Gernez

1) $$\frac{d\vartheta}{dt} = C\,(\vartheta_0 - \vartheta),$$

ein Gesetz ähnlich dem Abkühlungsgesetze Newton's.

Später fand sich aus Untersuchungen J. Friedländer's[2]), Tammann's[2]) und Anderer, dass die Geschwindigkeit unterhalb einer gewissen Unterkühlung überhaupt constant ist, und erst von dieser Grenze ab nahezu proportional der Unterkühlung wächst. Das erstere ist noch dahin zu berichtigen, dass diese Constanz höchstens so lange bestehen bliebe, als die beim Gefrieren frei werdende latente Wärme ausreicht, die Temperatur der Flüssigkeit zur normalen Gefriertemperatur zu heben. Ist das nicht mehr der Fall, so muss die Geschwindigkeit abnehmen und zuletzt Null werden. Indessen ist über die Grenze der Unterkühlungsmöglichkeit überhaupt das Seite 190 Gesagte zu beachten. Es bestände hiernach die Geschwindigkeitscurve des Gefrierens aus drei Theilen, einem aufsteigenden Theil vom Beginn der Unterkühlung bis zu einem bestimmten Betrage der Unterkühlung, einem horizontal verlaufenden, von diesem Betrage der Unterkühlung bis zu einem noch grösseren Betrage, bei dem die frei werdende latente Wärme eben noch ausreicht, Erwärmung der Flüssigkeit zur normalen Gefriertemperatur zu veranlassen, und einem abfallenden für noch grössere Unterkühlungen. Im Durchschnitt betrug der erste Grenzwerth der Unterkühlung für mehrere Substanzen etwa 15 bis 20° C. Folgende Zusammenstellung soll für die beiden ersten Theile der Curve den Gang der Geschwindigkeit beim Gefrieren von Benzophenon und Azobenzol darstellen:

---

[1]) Compt. rend., Bd. 95, S. 1278.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 23, S. 326 ff.; Bd. 24, S. 152 ff.

Benzophenon		Azobenzol	
Unterkühlung °C.	Erstarrungsgeschwindigkeit $\frac{mm}{sec}$	Unterkühlung °C.	Erstarrungsgeschwindigkeit $\frac{mm}{sec}$
3,7	1,2	6,0	187
8,4	12,3	10,8	330
13,4	34,7	16,3	525
17,8	50,0	20,5	542
22,7	55,5	25,5	580
28,0	54,9	30,3	600
32,6	55,0	6,2	183
37,2	54,3	11,0	323
47,1	55,0	16,7	525
18,2	50,7	20,6	560
22,7	55,4	25,5	525
28,7	55,4	29,9	560
31,7	54,5		
37,7	53,7		
48,2	53,7		

In beiden Fällen beginnt die Constanz bei etwa 20°. Zugleich ist die Maximalgeschwindigkeit erheblich, bei Azobenzol sogar sehr gross. Das uns schon bekannte Salol zeigte dagegen eine sehr geringe Erstarrungsgeschwindigkeit, die im Höchstbetrage nur etwa 4,0 gab. Aehnlich Guajacol. Ueberhaupt beträgt die maximale Erstarrungsgeschwindigkeit bei

Phosphor	6000	$\frac{mm}{sec}$
Azobenzol	570	„
Hydrozimmtsäure	280	„
Diphenylamin	112	„
Benzophenon	55	„
Guajacol	6	„
Salol	4	„
Betol	1	„

Die Tabelle zeigt, wie ausserordentlich verschieden die Erstarrungsgeschwindigkeit für verschiedene Substanzen ist. Bogojawlensky[1]) hat noch eine sehr grosse Zahl anderer Stoffe untersucht. Das Ergebniss stimmt im Wesentlichen mit dem eben angegebenen. Ausserdem zeigte sich, wie nicht anders zu erwarten, dass Beimengungen sehr grossen Einfluss auf die Erstarrungsgeschwindigkeit hatten, indem sie sie meist herabsetzten. Der Einfluss nahm ab mit wachsender

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 27, S. 585 ff.

Unterkühlung, was dadurch erklärt wird, dass bei starker Unterkühlung die Erstarung so rasch vor sich geht, dass die Beimengungen sich von dem Hauptstoff nicht mehr trennen können, so dass thatsächlich Gemenge erstarren. Bei geringerer Unterkühlung ist Zeit für die Scheidung der Beimengungen vorhanden. Weil diese Scheidung mit wachsender Unterkühlung abnehmen muss, scheint es, als ob das anfängliche Anwachsen der Geschwindigkeit diesem Umstande zuzuschreiben sei, so dass bei ganz reinen Substanzen die Erstarrungsgeschwindigkeit sofort den Höchstbetrag erreichen und überhaupt nicht von dem Grade der Unterkühlung abhängen würde. Dementsprechend fand auch Herr Bogojawlensky, dass die Unterkühlungstemperatur für die Maximalgeschwindigkeit um so tiefer lag, je mehr Beimengungen die betreffende Substanz enthielt, was allgemein naturgemäss nur bis zu einem Grenzbetrage der Beimengungen gelten kann.

Herr Tammann hat die Frage, warum die Erstarrungsgeschwindigkeit anfangs mit wachsender Unterkühlung wächst, einer besonderen Untersuchung unterzogen [1]).

Er nimmt an, dass die Ursache nicht allein in den Beimengungen und der Lagerung der erstarrten Theile zu suchen sei, sondern vornehmlich in der Langsamkeit der Wärmeableitung an der Grenze zwischen dem erstarrten Theile und dem noch flüssigen. Trifft das zu, „so müsste die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt und derjenigen Temperatur, bei der die Erstarrungstemperatur unabhängig von der Temperatur wird, proportional sein der Schmelzwärme pro Volumeneinheit, dem Werth der maximalen Erstarrungsgeschwindigkeit und umgekehrt proportional dem Wärmeleitungsvermögen“. Dieses lässt sich nicht prüfen, wohl aber eine andere Folgerung jener Annahme, nämlich, dass die Erstarrungsgeschwindigkeit im betrachteten Gebiete anwachsen muss, wenn für rasche Wärmeabfuhr von dem erstarrten Theile nach dem flüssigen gesorgt wird. Herr Tammann hat dieses dadurch zu bewirken gesucht, dass er die Flüssigkeit zwischen einem Glasrohr und einem Metallrohr erstarren liess. Das Metallrohr bewirkte die stärkere Wärmeabfuhr. Die Vergleichung mit der Erstarrungsgeschwindigkeit in einem Glasrohr allein ergab in der That, dass durch Einführung des Metallrohrs eine Vergrösserung der Geschwindigkeiten erzielt war. Hieraus schliesst der Genannte, dass man einen noch grösseren Einfluss erlangen würde, wenn es möglich wäre — was nicht der Fall ist —, die innere Wärmeabfuhr zu steigern.

Zu anderen Ergebnissen ist Herr Meyer Wildermann [2]) gekommen, sofern ich seine Auseinandersetzungen richtig deute. Wasser, in einem U-förmigen Rohre enthalten, wurde in ein Bad gethan, dessen Temperatur, ϑ_B, tiefer war als die normale Gefriertemperatur ϑ_0

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 29, S. 51 ff.
[2]) Daselbst, Bd. 30, S. 341 u. a. a. O.

der Flüssigkeit. Die Unterkühlung beträgt $\vartheta_B - \vartheta_0$. Ist ϑ' die Temperatur, welche die Flüssigkeit unmittelbar im Gefrieren aufweist, so war $\vartheta_B - \vartheta'$ bis zu 40 und mehr Procent verschieden von der Unterkühlungstemperatur $\vartheta_B - \vartheta_0$. Diese Grösse hängt natürlich ab von der Temperatur des Bades, der der Flüssigkeit, von der Weite des U-Rohres, der Leitungsfähigkeit zwischen den verschiedenen Substanzen u. s. f. Sie hat also nur specielle Bedeutung. Gleichwohl soll sie schon die Geschwindigkeit des Gefrierens unter den besonderen Umständen messen [1]). Zur Darstellung dieser Geschwindigkeit wurde zuerst die schon angegebene Formel benutzt

$$\frac{d\vartheta}{dt} = C(\vartheta_0 - \vartheta),$$

worin ϑ die Temperatur der Flüssigkeit an der Berührungsstelle mit dem gebildeten Eise ist. Später musste die Formel abgeändert werden, indem gesetzt wurde

$$2)\qquad \frac{d\vartheta}{dt} = C'(\vartheta_0 - \vartheta)(\vartheta_B - \vartheta + K).$$

Die Geschwindigkeit hängt also ab vom Abstande $\vartheta_0 - \vartheta$ vom Gefrierpunkte und von der Unterkühlung, K ist eine Constante. Diese Formel hat sich auch für das Ausfallen von Eis und festen Stoffen aus Lösungen bewährt. So schwanken die Zahlen für C' in einem Versuche über die Ausscheidung von Eis aus einer Lösung von KNH_3 zwischen 7,10 und 9,41. Ferner die entsprechenden Zahlen in einem Versuche über die Ausscheidung von KNO_3 aus einer übersättigten Lösung dieses Stoffes zwischen 8,83 und 10,07. In beiden Fällen waren die Schwankungen immerhin nicht unbedeutend.

Die Integration der Gleichung ergiebt

$$3)\qquad C't = \frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K} \log \frac{\vartheta_B - \vartheta + K}{\vartheta_0 - \vartheta} + Const.$$

Die Flüssigkeit habe zu Beginn des Versuches die Temperatur des Bades, sei also bis zur Temperatur ϑ_B unterkühlt, so ist die Integrationsconstante gleich $-\frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K} \log \frac{K}{\vartheta_0 - \vartheta_B}$, also überhaupt

$$C't = \frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K} \log \frac{\vartheta_0 - \vartheta_B}{K} \frac{\vartheta_B - \vartheta + K}{\vartheta_0 - \vartheta}.$$

Diese Gleichung zeigt, warum die Grösse K hat eingeführt werden müssen. Ohne diese Grösse nämlich wäre der Ausdruck für t zur Zeit $t = 0$ unbestimmt. Daraus folgt aber selbstverständlich noch nicht,

[1]) Hiernach scheint es, als ob die Grösse ϑ' anders ermittelt ist, als in den vorher dargelegten Untersuchungen.

dass diese Constante nothwendig vorhanden sein muss. Herr Wildermann selbst hebt hervor, dass diese Unbestimmtheit auch dahin gedeutet werden kann, dass eben zur Zeit $t = 0$ noch keine feste Substanz ausgefallen ist, während die Formel sich eigentlich auf den Zustand zu beziehen hat mit Flüssigkeit und fester Substanz, da sie ja das Anwachsen dieser beschreiben soll.

Die Formel lehrt, wie rasch die Temperatur der Flüssigkeit von ihrem tiefsten Werth ϑ_B anwächst, während Eis bezw. ein anderer fester Stoff ausfällt. Das Ansteigen der Temperatur ist eine Folge des Gefrierens, indem dabei latente Schmelzwärme frei wird. Wenn es sich um eine einheitliche Substanz handelt, wie gefrierendes Wasser, sollte ϑ zuletzt gleich ϑ_0 werden. Die Formel lehrt aber, dass das erst nach unendlich langer Zeit eintritt. Für den Ausdruck eines physikalischen Gesetzes kann ich sie nicht halten. Sie zu verbessern, liegt nahe, man hätte zu setzen

4) $$\frac{d\vartheta}{dt} = C''(\vartheta_0 - \vartheta + K')(\vartheta_B - \vartheta + K).$$

Alsdann wäre

5) $$C''t = \frac{1}{\vartheta_B - \vartheta_0 + K - K'} \log \frac{\vartheta_0 - \vartheta_B}{K - K'} \frac{\vartheta_B - \vartheta + K}{\vartheta_0 - \vartheta + K'}$$

und die Zeit, wofür $\vartheta = \vartheta_0$ ist, würde endlich. Setzt man

$$\vartheta_0 + K' = \vartheta_0', \qquad \vartheta_B + K = \vartheta_B',$$

so folgt

6) $$\frac{d\vartheta}{dt} = C''(\vartheta_0' - \vartheta)(\vartheta_B' - \vartheta),$$

und das würde besagen, dass man als Grenztemperaturen nicht die Temperatur der Unterkühlung und die des normalen Schmelzens zu wählen hätte, sondern andere Temperaturen. Nach Herrn Wildermann gilt dieses also mindestens von der Temperatur der Unterkühlung. Im übrigen ist die Gleichung als Näherungsformel ganz plausibel.

Aehnlich behandelt der Genannte die Geschwindigkeit des Schmelzens. Da diese offenbar auch von der Oberfläche abhängen muss, in welcher Flüssigkeit und feste Substanz sich berühren, setzt er sie

7) $$\frac{d\vartheta}{dt} = c(\vartheta_0 - \vartheta)(\Sigma + k),$$

woselbst Σ die Oberfläche bedeutet. Die Einführung der Grösse k heisst wieder, dass die Schmelzgeschwindigkeit so geschieht, als ob die Berührungsfläche grösser wäre, als sie thatsächlich ist. Vielleicht ist auch diese Formel abzuändern in

8) $$\frac{d\vartheta}{dt} = c'(\vartheta_0 - \vartheta + k')(\Sigma + k),$$

da sie sonst für $\vartheta = \vartheta_0$ ergiebt $t = \infty$. Die Grösse ϑ bedeutet hier die Temperatur des Eises an der Grenze gegen die Flüssigkeit.

Die Constanten dürften ganz und gar von den äusseren Umständen abhängen.

Wildermann schreibt seinen Formeln eine weitreichendere Bedeutung zu, anscheinend auch für Verdampfung, Sublimation, Lösung und so fort. Das steht dahin, denn sie ist lediglich aus ganz speciellen Versuchen abgeleitet. Andere Forscher sind ja darum auch zu anderen Ergebnissen gelangt.

Als weiteres Beispiel nehme ich die von den Herren Noyes und Whitney[1]) untersuchte Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper; sie bildet ein Gegenstück zu dem Beispiel der Ausfallgeschwindigkeit. Die Genannten haben gefunden, dass diese Geschwindigkeit unter allen Umständen mit wachsender Auflösung abnimmt. Sie muss selbstverständlich Null werden, wenn die Lösung gesättigt ist. Demgemäss setzten sie

9) $$\frac{dx}{dt} = -A(C - x),$$

woselbst C die Concentration der gesättigten Lösung, x die zur Zeit t beobachtete Concentration ist. Geprüft haben sie die Formel durch Bestimmung der Concentration zu verschiedenen Zeiten und Berechnung der Constante A, da A in jedem Falle bestimmt ist durch

$$A = \frac{1}{t} \log \frac{C}{C - x}.$$

In der That haben sie A, wenn Benzoësäure oder Bleichlorid gelöst wurde, immer nahezu constant gefunden, wiewohl die Zeiten t bis zum Sechsfachen eines Ausgangsbetrages und die Concentrationen x bis zum Vierfachen eines solchen anstiegen.

Die Formel von Noyes und Whitney entspricht der Diffusionsgleichung, und als Diffusionsvorgang haben auch die Genannten die Auflösung aufgefasst. Demnach steht zu erwarten, dass die Grösse A proportional sein wird der Oberfläche des sich auflösenden Körpers an der Berührungsstelle mit der Lösung. Diese Folgerung haben die Herren Bruner und Jolloczko[2]) geprüft. Bedeutet F den Inhalt dieses Flächenstückes, so sollte also sein $A = A'F$, wo A' nunmehr eine Constante ist. Das und die Formel selbst fanden sie bestätigt.

So einfach auf den ersten Blick die gegebenen Beispiele zu sein scheinen, so complicirt sind gleichwohl die Umstände, welche die Vorgänge begleiten, denn diese hängen von einer Menge Aeusserlichkeiten ab. Am klarsten wird dieses, wenn wir den früher behandelten Vor-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 23, S. 689 ff.

[2]) Ebend., Bd. 35, S. 283 ff.

gang der Verdampfung nach Stefan's Theorie (S. 187 ff.) betrachten, und doch sieht dieser einfach genug aus. Ich gehe aber über zur Ableitung, besser Angabe, eines allgemeinen Gesetzes, welches die Geschwindigkeit molekularer Umlagerungen betrifft, also die Geschwindigkeit von Reactionen, von Umsetzungen von Phasen in einander. Die letzt behandelte Auflösungsformel steht schon damit in Verbindung, und eigentlich gehören hierher auch die Aenderungen des Aggregatzustandes, da diese vielfach mit Molekular-Dissociationen und -Associationen verbunden sind.

Es seien k homogene Phasen vorhanden, die sich in k' andere ebenfalls homogene Phasen durch irgend welche Reactionen chemischer oder physikalischer Natur umsetzen. Die Molekulargewichte der k Phasen bezeichne ich mit $m_1, m_2, \ldots, m_k$, die Molekelzahlen, die in einem gegebenen Moment an der Reaction betheiligt sind, mit $N_1, N_2, \ldots, N_k$. Die entsprechenden Grössen für die Phasen nach der Reaction sollen $m'_1, m'_2, \ldots, m'_{k'}$ bezw. $N'_1, N'_2, \ldots, N'_{k'}$ genannt werden. Dann muss offenbar zu jeder Zeit sein

$$10)\quad d(N_1 m_1 + N_2 m_2 + \cdots + N_k m_k) = d(N'_1 m'_1 + N'_2 m'_2 + \cdots + N'_{k'} m'_{k'}).$$

Wenn die Reaction so vor sich geht, dass immer nur die nämlichen Phasen an ihr betheiligt sind und immer nur die nämlichen Phasen entstehen, so sind die m constant und die N variabel. Nothwendig ist das aber selbstverständlich nicht, es können bisher passiv verbliebene Phasen in Thätigkeit treten, andere, die activ waren, in Passivität versinken; es können neue Phasen entstehen und entstandene Phasen schwinden oder unverändert bleiben und so fort. Daraus folgt, dass die vorstehende Gleichung nur Bedeutung für den jeweiligen Moment hat, dass allgemein aus ihr nichts weiter zu schliessen ist, als was sie selbst besagt, nämlich dass durch keine Veränderung die Masse vermehrt oder verringert werden kann. Demgemäss hätten wir

$$11)\quad dM = dM'.$$

Die entstandenen Phasen sind an Masse soviel wie die geschwundenen, was selbstverständlich ist. Setzen wir

$$12)\quad \frac{dM}{dt} = v, \qquad \frac{dM'}{dt} = v',$$

so heissen v, v' die Reactionsgeschwindigkeiten der sich in einander oder einseitig umsetzenden Phasen, und es ist für den bestimmten Vorgang der Umwandlung von M in M'

$$v = v'.$$

Wenn die Umwandlung eine umkehrbare ist, so dass M' sich in M verwandelt, so braucht darum die Geschwindigkeit nicht die nämliche zu sein. Heissen wir nunmehr die Geschwindigkeiten

13) $$\frac{\Delta M'}{\Delta t} = v_1', \qquad \frac{\Delta M}{\Delta t} = v_1,$$

so ist abermals

14) $$v_1' = v_1,$$

also auch

15) $$v - v_1 = v' - v_1'.$$

Jedenfalls haben wir die Geschwindigkeit nur zu ermitteln für die sich umsetzenden Phasen oder für die Umsetzungsproducte. Und allgemein ist diese Geschwindigkeit Function des jeweiligen chemischen und physikalischen Zustandes.

Statt der Molekelzahlen führen wir die Concentrationen ein, also die Zahl Molekeln in der Volumeneinheit. Diese bezeichnen wir mit $c_1, c_2, \ldots, c_k$ bezw. $c_1', c_2', \ldots, c_{k'}'$.

Ist nunmehr eine bestimmte Phase von der Concentration c_α bei einer Umsetzung in eine neue Molekel nur mit einer Molekel betheiligt, so wird sie um so eher sich daran betheiligen, je grösser ihre Concentration ist. Man nimmt an, dass die Betheiligung proportional der Concentration wächst, in demselben Maasse muss die Geschwindigkeit der Reaction wachsen, denn mit jeder Molekel bethätigt sie sich an der Bildung einer neuen Molekel, die neuen Molekeln müssen also an Zahl um so rascher anwachsen, je mehr erforderliche Molekeln der betreffenden Art vorhanden sind. Betheiligt sich nun eine Phase mit je ν_α Molekeln an der Bildung der neuen Molekeln, so wird sie noch rascher erschöpft, das heisst die Reaction geht rascher vor sich, und die Geschwindigkeit muss proportional $c_\alpha^{\nu_\alpha}$ sein. Wenn eine Phase sich nicht bloss an der Bildung einer Molekelart betheiligt, sondern an der mehrerer, so haben wir sie in Einzelphasen so zu zerlegen, dass jeder Theil nur bei der Bildung einer Molekelart thätig ist. Dadurch wird also nichts geändert.

Nunmehr können wir folgenden Satz aussprechen: Setzen sich eine Reihe Phasen mit den chemischen Formeln $A_1, A_2, \ldots, A_k$ und den Concentrationen $c_1, c_2, \ldots, c_k$ zu neuen Phasen mit den chemischen Formeln $A_1', A_2', \ldots, A_{k'}'$ und den Concentrationen $c_1', c_2', \ldots, c_{k'}'$ nach der Formel um

16) $$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_{k'}' A_{k'}',$$

so ist die Umsetzungsgeschwindigkeit der ursprünglichen Phasen in diesem Sinne, ich bezeichne sie jetzt mit v_l,

17) $$v_l = K_l c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_k^{\nu_k}$$

und die Bildungsgeschwindigkeit der neuen Phase ebenso gross. Kann die Reaction auch im umgekehrten Sinne (von rechts nach links) vor

sich gehen, so hätten wir nunmehr als Umsetzungsgeschwindigkeit in die ursprünglichen Phasen

18) $$v_r = K_r c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \ldots c_{k'}'^{\nu_{k'}'}.$$

Da nun, was in jedem Falle eintreten **kann**, auch wirklich eintritt, so gehen Bildungen der neuen Phasen aus den ursprünglichen immer zusammen mit Rückbildungen der neuen Phasen in die ursprünglichen vor sich. Daher ist die resultirende Geschwindigkeit für die thatsächlich verbleibenden neuen Phasen

19) $$v_l - v_r = K_l c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_k^{\nu_k} - K_r c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \ldots c_{k'}'^{\nu_{k'}'}.$$

Reactionen bezeichnen wir nach van't Hoff's Vorgang durch Pfeile, die von den ursprünglichen Phasen zu den entstehenden gerichtet sind. Umkehrbare Reactionen sind also allgemein dargestellt durch

20) $$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_{k'}' A_{k'}'.$$

Für solche Reactionen gilt also die obige berühmte Gleichung.

Wenn gerade so viel neue Phasen gebildet werden, als neue Phasen sich rückbilden, findet scheinbar gar keine Reaction statt, herrscht statisches oder dynamisches Gleichgewicht. Alsdann haben wir

21) $$K_l c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_k^{\nu_k} = K_r c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \ldots c_{k'}'^{\nu_{k'}'}.$$

Das ist also eine Gleichgewichtsbedingung.

Für den Fall der Reactionen zwischen gasförmigen Phasen kennen wir sie bereits (Bd. I, S. 233, Gleichung 21_3). An der angegebenen Stelle ward sie aus thermodynamischen Betrachtungen in Verbindung mit bestimmten Annahmen über die Form der thermodynamischen Functionen abgeleitet. Es war daselbst auch schon hervorgehoben, dass sie **allgemein** für chemische Umsetzungen gilt. Hier folgt also der Nachweis. Dieser Nachweis nun ist ohne Bezugnahme auf thermodynamische Verhältnisse und die in Betracht kommenden Functionen geliefert. Er ist aber, wie sich gar nicht verkennen lässt, in keiner Weise streng oder auch nur genügend. In der That giebt es einen solchen strengen Nachweis für die allgemeine Richtigkeit der Gleichung nicht. Man könnte höchstens so schliessen: Da die Gleichung für ideale Gase sicher richtig ist und da Umsetzungen auch so vor sich gehen können und vor sich gehen, dass aus festen und flüssigen Stoffen Gase und umgekehrt aus Gasen flüssige und feste Stoffe entstehen können, muss die gleiche Function, welche die Geschwindigkeit der Umsetzungen von Gasen feststellt, auch die der Umsetzungen von festen Stoffen und Flüssigkeiten regeln. Und so hat man auch geschlossen. Aber sobald man über die Gase hinausgeht, bietet schon die Interpretation der Gleichungen erhebliche Schwierigkeiten.

Vor Allem haben wir bei der Anwendung der Formeln die Concentrationen als variabel zu betrachten, denn indem die Phasen sich umwandeln, müssen die Concentrationen der ursprünglichen Stoffe abnehmen, die der entstehenden zunehmen. Indessen können nach der Ableitung die Concentrationen sich nur auf die Theile der Stoffe beziehen, welche bei den Reactionen mitwirken. Theile, die nicht mitwirken, kommen nicht in Betracht. Manche Stoffe wirken nun schon allein in Folge ihrer Gegenwart, katalytisch, sie nehmen aber an den Umsetzungen nicht Theil. Für sie könnte man die Concentration als constant ansehen. Aber wie ist dann die Umsetzungszahl ν zu bemessen, da anscheinend eine solche gar nicht vorhanden ist? Haben wir ferner feste Stoffe, so nehmen diese naturgemäss im Allgemeinen an Umsetzungen nur an der Oberfläche Theil, und zwar nicht im festen Zustande, sondern mit ihren Dämpfen, oder falls mit den Umsetzungen Verflüssigungen vor sich gehen, mit ihren Flüssigkeiten, sei es, dass sie als solche flüssig werden, oder dass sie sich in Flüssigkeiten lösen. Es giebt freilich Fälle, wo Umsetzungen die Masse der festen Stoffe selbst angreifen, wie bei der Umwandlung verschiedener Modificationen in einander, bei der Elektrolyse gewisser Substanzen u. s. f. Von diesen Fällen abgesehen, kommen also feste Substanzen für die Berechnung der Concentrationen nur insoweit in Frage, als Dämpfe von ihnen oder Flüssigkeiten vorhanden sind. Hier ändern sich nun die Concentrationen nicht allein in Folge der Umsetzungen, sondern auch weil immer neue Dämpfe und Flüssigkeiten aus den festen Stoffen entstehen können. Ja, so lange noch ein hinlänglicher Rest von solchen Stoffen vorhanden ist, können die Concentrationen, auf die es ankommt, ganz constant bleiben, indem immer so viele Molekeln aus den Stoffen sich durch Verdampfung bezw. durch Auflösung entwickeln, als durch Umsetzung verloren gehen. Die Aenderung beginnt, sobald von den festen Stoffen nicht mehr genügend vorhanden ist, wofür der Zeitpunkt von der Menge dieser Stoffe abhängt. Genau das nämliche gilt für die festen Stoffe, welche etwa als Produ[illegible] der Umsetzungen entstehen; als feste Stoffe selbst kommen sie f[illegible] [illegible]ntrationsberechnungen nicht in Frage, sondern nur in den [illegible] verdunsten oder die sich lösen.

[illegible] für die Gleichgewichtsformel nicht immer [illegible] Nehmen sie nicht mit ihrer [illegible] etwa weil sie sich nicht mit [illegible] offe nicht lösen bezw. [illegible] ektrolyte sind), so [illegible] verdunstet.

[illegible] tzungen in und [illegible] Flüssigkeiten [illegible] Umsetzungen [illegible] oder so-

weit sie verdampfen. Von festen Körpern ebenso wie von Flüssigkeiten solche, die in ihrer ganzen Masse sich umwandeln, oder soweit sie in Flüssigkeiten (durch Verflüssigung bezw. Auflösung), die ihrerseits durch ihre ganze Masse sich umzuwandeln vermögen, übergehen, oder soweit sie verdunsten. Und die Concentrationen der Flüssigkeiten und der festen Stoffe können sich in ganz anderer Weise ändern als diejenigen der Gase. Sie können eine Zeit lang constant sein, sie können zunehmen, während die der Gase abnehmen, können abnehmen, wenn jene zunehmen, können sogar längere Zeit Null sein. Im letzteren Falle und im Falle der Constanz fallen sie aus den Formeln heraus.

Auch hinsichtlich der Umsetzungsfactoren ν liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wie es den Anschein hat. Dass man bei katalytischen Stoffen zunächst zweifeln muss, wie man sie überhaupt anzusetzen hat, ist schon erwähnt. Es kann jedoch auch vorkommen, dass ein Stoff die Umsetzungszahl, mit der er sich betheiligt, plötzlich oder allmählich ändert, schon deshalb, weil die Umsetzungen nicht bloss von den Stoffen abhängen, welche sich umsetzen, sondern auch von den Producten, in die sich die Stoffe umsetzen. Werden diese Producte nicht jedesmal entfernt, so wirken sie auf die ersten Stoffe ihrerseits ein und können so die Umsetzungen beeinflussen und unter Umständen nach ganz anderer Richtung wenden, wofür die Umsetzungszahlen andere Werthe bekommen. Und da diese Zahlen g a n z e Zahlen sind, geschehen die Wendungen plötzlich, nicht etwa gesetzmässig im Laufe der Reactionen allmählich wachsend. Wir haben dafür schon Beispiele im Abschnitt der untersuchten Gleichgewichte kennen gelernt. Sind auch Stoffe nicht in äquivalenten Mengen vorhanden, so können gleichfalls plötzlich Wendungen in den Reactionen eintreten, wenn nämlich der eine oder andere solcher Stoffe aufgezehrt ist. Also allgemein kann man auch die Umsetzungszahlen ν, ν' nicht als constant ansehen, und Gesetze für ihre etwaige Veränderung vermag man in den wenigsten Fällen aufzustellen.

So sind zwar die Formeln anscheinend sehr einfach, ihre Anwendung aber ist Zweifeln und selten zu überwindenden Schwierigkeiten unterworfen.

Es kann vorkommen, dass ein System von Phasen mehrere Arten von Reactionen zulässt, alsdann bestehen die Gleichungen für jede der Reactionsarten. Es können ferner zwischen den Reactionsproducten noch Reactionen stattfinden, es können weiter die Reactionsproducte mit den ursprünglichen Phasen neue Reactionen eingehen. So haben [illegible]r neben den regelmässigen Reactionen noch R e a c t i o n e n m i t [illegible]e n w i r k u n g e n (N e b e n r e a c t i o n e n), R e a c t i o n e n m i t F o l g e- [illegible] (F o l g e r e a c t i o n e n), R e a c t i o n e n m i t G e g e n w i r- [illegible]e a c t i o n e n) u. s. f. Die Namen stammen meist [illegible]. Die Geschwindigkeit giebt immer die Zunahme [illegible]ductes in der Zeiteinheit. Wenn wir das ganze

Dabei ist jedoch zu beachten, dass das Gleichungssystem 27_1) weiter reicht als dasjenige 26) und nicht etwa mit dem letzten x, dem x_k, abschliesst, falls der ν' mehr vorhanden sind als der ν. Wir haben vielmehr das System 27_1) noch so fortzusetzen

$$27_2)\quad \begin{cases} x_k = (\nu_{1k} - \nu'_{1k})x' + (\nu_{2k} - \nu'_{2k})x'' + (\nu_{3k} - \nu'_{3k})x''' + \cdots \\ \xi_{k+1} = -\nu'_{1k+1}x' - \nu'_{2k+1}x'' - \nu'_{3k+1}x''' \cdots \\ \xi_{k+2} = -\nu'_{1k+2}x' - \nu'_{2k+2}x'' - \nu'_{2k+2}x''' \cdots \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\ \xi_{k'} = -\nu_{1k'}x' - \nu'_{2k'}x'' - \nu'_{3k'}x''' - \cdots \end{cases}$$

$\xi_{k+1}, \xi_{k+2}, \ldots, \xi_{k'}$ bestimmen die zur Zeit t schon vorhandenen Concentrationen der in den Reactionen neu entstandenen Molekelarten (für welche also gleiche sich umsetzende Molekelarten nicht gegeben waren), während die $C_1 - x_1$, $C_2 - x_2, \ldots, C_k - x_k$ die Concentrationen bedeuten der zur Zeit t noch nicht verbrauchten (sich umsetzenden) Molekelarten. Mit Hülfe des Systems 27_1) von Gleichungen geht noch das System 26) der Differentialgleichungen über in

$$28)\quad \begin{cases} \frac{dx'}{dt} = K'[C_1 - (\nu_{11} - \nu'_{11})x' - (\nu_{21} - \nu'_{21})x'' - (\nu_{31} - \nu'_{31})x''' \ldots]^{\nu_{11}} \\ \qquad [C_2 - (\nu_{12} - \nu'_{12})x' - (\nu_{22} - \nu'_{22})x'' - (\nu_{32} - \nu'_{32})x''' - \cdots]^{\nu_{12}} \ldots \\ \frac{dx''}{dt} = K''[C_1 - (\nu_{11} - \nu'_{11})x' - (\nu_{21} - \nu'_{21})x'' - (\nu_{31} - \nu'_{31})x''' \ldots]^{\nu_{21}} \\ \qquad [C_2 - (\nu_{12} - \nu'_{21})x' - (\nu_{22} - \nu'_{22})x'' - (\nu_{32} - \nu'_{32})x''' - \cdots]^{\nu_{22}} \ldots \\ \frac{dx'''}{dt} = K'''[C_1 - (\nu_{11} - \nu'_{11})x' - (\nu_{21} - \nu'_{21})x'' - (\nu_{31} - \nu'_{31})x'''' \cdots]^{\nu_{31}} \\ \qquad [C_2 - (\nu_{12} - \nu'_{12})x' - (\nu_{22} - \nu'_{22})x'' - (\nu_{32} - \nu'_{32})x''' - \cdots]^{\nu_{32}} \ldots \\ \qquad\qquad \text{u. s. f.,} \end{cases}$$

woraus erhellt, dass es sich in diesem Falle um ein System simultaner Differentialgleichungen für die x', x'', x''' u. s. f. handelt. Zwischen den ν und ν' müssen übrigens diejenigen Beziehungen bestehen, welche die Stöchiometrie ergiebt. Aber wie früher bemerkt, können diese Grössen auch variabel sein oder während des Verlaufes einer Reaction variabel werden.

Die Gleichungen umfassen Reactionen mit allen Wirkungen. So finden Nebenwirkungen mit Bezug auf gewisse Molekelarten statt, wenn diese Molekelarten zugleich in mehreren Reactionsgleichungen auf denselben Seiten auftreten, auf den anderen Seiten aber alle entsprechenden Molekelarten fehlen. Folgewirkungen und Gegenwirkungen, wenn Molekelarten auf beiden Seiten zweier Reactionsgleichungen sich finden. Also wären zum Beispiel Reactionen mit Nebenwirkungen

$$A_1 \longrightarrow A_2,\quad A_1 \longrightarrow A_3,$$

Reactionen mit Folgewirkungen

$$A_1 + A_4 \longrightarrow A_2 + A_5, \quad A_2 + A_4 \longrightarrow A_3 + A_5.$$

Katalytische Wirkungen können auftreten, wenn in einer Reaction eine Molekelart beiderseits in gleicher Molekelzahl oder auch in ungleicher vertreten ist. Es ist also nicht ohne Weiteres zulässig, in Reactionsgleichungen Glieder gegen einander algebraisch wegzuheben. Herr Wegscheider führt als Beispiel die Zuckerinversion an. Die gewöhnliche Reactionsgleichung lautet

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Ueben die Wasserstoffionen katalytische Wirkung, so muss die vollständige Gleichung lauten

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + H\cdot \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6 + H.$$

Es ist hier

$$\nu_{11} = 1,\ \nu_{12} = 1,\ \nu_{13} = 1,\ \nu_{14} = 0;\ \nu'_{11} = 0,\ \nu'_{12} = 0,\ \nu'_{13} = 1,\ \nu'_{14} = 2,$$

also

$$x_1 = x, \quad x_2 = x', \quad x_3 = 0$$

und somit

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x')(C_2 - x')\,C_3.$$

Dagegen wäre unter Fortlassung der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen

$$\nu_{13} = \nu'_{13} = 0$$

und C_3 würde überhaupt fehlen. Demnach ist $\frac{dx'}{dt}$ in diesem Falle nicht so gross wie im anderen. Nennt man übrigens die Geschwindigkeit unter Gegenwart katalytischer Wirkung $\frac{dy'}{dt}$ und ohne solche $\frac{dx'}{dt}$, so wäre im obigen Falle, da dann auch die Constanten K' verschieden sein können, wenn diese mit K'_1, K'_2 bezeichnet werden,

29) $$\frac{d(x' + y')}{dt} = (K'_1 + C_3 K'_2)(C_1 - x')(C_2 - x'),$$

als wenn zwei Reactionen mit Nebenwirkung stattfänden:

$$A_1 + A_2 \longrightarrow 2\,A_4,$$
$$A_1 + A_2 + A_3 \longrightarrow 2\,A_4 + A_3,$$

denn diese geben

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x_1)(C_2 - x_2),$$
$$\frac{dx''}{dt} = K''(C_1 - x_1)(C_2 - x_2)\,C_3$$

und beide zusammen die Form der obigen Gleichung. Das kann be-

liebig verallgemeinert werden. Immerhin ist die Wirkung katalytischer Substanzen sehr dunkel. Es ist schon bemerkt, dass für sie die „Concentration“ eigentlich keine bestimmte Bedeutung hat, und es ist wohl auch sicher, dass vieles von der äusseren Gestalt abhängt, die in den obigen Gleichungen keinen Ausdruck findet. Approximativ werden die Formeln stimmen und sind übrigens in einigen Fällen als zutreffend nachgewiesen.

Das Gleichungssystem unter 27_1) ist ein in Bezug auf die $x', x'', x''', \ldots$ lineares. Hat man mindestens so viele ursprüngliche Phasen, als Reactionen stattfinden und denkt sich nun das Gleichungssystem nach den Grössen $x', x'', x''', \ldots$ aufgelöst, so darf die Nennerdeterminante, nämlich

$$30_1) \qquad \varDelta = \begin{vmatrix} \nu_{11} - \nu'_{11} & \nu_{21} - \nu'_{21} & \nu_{31} - \nu'_{31} & \ldots \\ \nu_{12} - \nu'_{12} & \nu_{22} - \nu'_{22} & \nu_{32} - \nu'_{32} & \ldots \\ \nu_{13} - \nu'_{13} & \nu_{23} - \nu'_{23} & \nu_{33} - \nu'_{33} & \ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix}$$

nicht Null sein. Verlaufen nun die Reactionen alle so, dass zu irgend einer Zeit t_1 so viele ursprüngliche Phasen wieder hergestellt werden, als $x', x'', x''', \ldots$ vorhanden sind, so werden bei ihrer Beendigung diese $x_1, x_2, x_3 \ldots$ Null sein. Soll aber dann das Gleichungssystem 27_1) bestimmte Werthe für die $x', x'', x''', \ldots$ ergeben, so muss gerade jene Determinante verschwinden. Nimmt man nun noch ferner an, dass alle stöchiometrischen Verhältnisse während der Reactionen gewahrt bleiben, so ist eben die Determinante immer Null, also das Gleichungssystem 27_1) allgemein nicht auflösbar. Daraus folgt, dass solche Reactionen nicht ohne Nebenbedingungen stattfinden können, wodurch mindestens eine der Gleichungen 27_1) zur Zeit $t = t_1$ oder zu jeder Zeit identisch erfüllt wird.

In allen anderen Fällen, in denen entweder ursprüngliche Phasen gar nicht oder nur theilweise erhalten bleiben, oder in denen die Zahl der möglichen Reactionen grösser oder kleiner ist, als die Zahl der ursprünglichen Phasen, oder endlich, in denen die stöchiometrischen Verhältnisse nicht unabhängig vom Verlaufe der Reactionen sind, bedarf es solcher besonderen Nebenbedingungen für den Zusammenhang der Reactionen mit einander nicht. Die Gleichungen 27_1) dienen dann eben lediglich zur Ermittelung der Grössen $x_1, x_2, x_3, \ldots$, denen sie immer an Zahl gleich kommen, aus den Grössen $x', x'', x''', \ldots$ Ob der letzteren mehr oder weniger vorhanden ist, als der ersteren, kommt dabei nicht in Betracht.

Ferner ist die obige Determinante bis auf das Zeichen gleich dem P[illegible] der beiden Determinanten

$$30_2)\quad D = \begin{vmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \nu_{31} & \cdots \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \nu_{32} & \cdots \\ \nu_{13} & \nu_{23} & \nu_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}, \quad D' = \begin{vmatrix} \nu'_{11} & \nu'_{21} & \nu'_{31} & \cdots \\ \nu'_{12} & \nu'_{22} & \nu'_{32} & \cdots \\ \nu'_{13} & \nu'_{23} & \nu'_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

Die Determinante Δ kann Null sein, wenn eine dieser Determinanten Null ist oder beide es sind. Nun ergiebt das Gleichungssystem 26_1) nach einer Logarithmirung

$$26_2)\quad \begin{cases} log\,\frac{dx'}{dt} - log\,K' = \nu_{11}\,log(C_1 - x_1) + \nu_{12}\,log(C_2 - x_2) \\ \qquad\qquad + \nu_{13}\,log(C_3 - x_3) + \cdots \\ log\,\frac{dx''}{dt} - log\,K'' = \nu_{21}\,log(C_1 - x_1) + \nu_{22}\,log(C_2 - x_2) \\ \qquad\qquad + \nu_{23}\,log(C_3 - x_3) + \cdots \\ log\,\frac{dx'''}{dt} - log\,K''' = \nu_{31}\,log(C_1 - x_1) + \nu_{32}\,log(C_3 - x_3) \\ \qquad\qquad + \nu_{33}\,log(C_3 - x_3) + \cdots \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \end{cases}$$

Unter den gleichen Verhältnissen, wie sie bisher vorausgesetzt sind, darf also die Determinante D nicht Null sein, so lange alle Geschwindigkeiten von den entsprechenden K', K'', K''' verschieden sind, weil anderenfalls aus obigem System unbestimmte Werthe der $log\,(C_1 - x_1)$, $log\,(C_2 - x_2)$, $log\,(C_3 - x_3)$, ... sich ergeben würden. Sind aber die Geschwindigkeiten auch nur in einem Moment den K', K'', K''', ... bezüglich gleich, so muss gerade D gleich Null sein. Also müssen die Geschwindigkeiten dann überhaupt immer constant und den K', K'', K''', ... gleich sein. Wir kommen so mit den Geschwindigkeiten der Reactionen in dieselben Schwierigkeiten, wie vorhin mit den Concentrationsänderungen der reagirenden Molekelarten. Dagegen kann, falls die Reactionen nicht umkehrbar sind, D' Null sein, ohne diese Schwierigkeiten zu bewirken. Sind sie umkehrbar, so stehen D und D' gleichberechtigt da, und üben den nämlichen Einfluss.

Die x', x'', x''', ... sind vollständig bestimmt durch die Differentialgleichungen unter 26) und die Bedingung, dass sie sämmtlich Null sind für $t = 0$. Findet vollständige Aufzehrung mindestens einer der Phasen statt, welche an den Reactionen activ betheiligt ist (für welche also die entsprechenden ν nicht Null sind), so enden auch die Geschwindigkeiten der ganzen entsprechenden Reactionen mit Null. Diese Schlussfolgerung verblüfft ein wenig, denn es sind ja Reactionen ohne weiteres verstellbar und angebbar, bei denen eine Molekelgruppe nicht in allen Theilen der Reaction mitwirkt, sondern nur in einzelnen. Für diese mag die Geschwindigkeit mit Null ausgehen, warum

für die anderen auch? Oder man muss die Theorie auf Reactionen beschränken, in denen jede Molekelgruppe in allen entstehenden Molekelgruppen betheiligt ist, und hat dann, wenn das bei einer Reaction nicht zutrifft, diese entsprechend zu zerlegen. Aber ob letzteres immer möglich sein wird, scheint mir zweifelhaft, wenigstens nicht ohne Nebenbedingungen, da, wie man leicht sieht, die Zerlegung nicht immer eindeutig sein kann. Eine Reaction, bei der beispielsweise zwei Molekelgruppen so zusammen wirken, dass eine Gruppe bei allen Theilen $R_1 + R_2$, die zweite bei allen $R_2 + R_3$ betheiligt ist, könnte in zwei Reactionen zerlegt werden, in $R_1 + R_2$ und R_3, oder in R_1 und $R_2 + R_3$, oder auch in drei Reactionen R_1, R_2, R_3.

Zur Zeit $t = 0$ sind die Geschwindigkeiten

31) $$\begin{cases} \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{t=0} = K' C_1^{\nu_{11}} C_2^{\nu_{12}} \ldots C_k^{\nu_{1k}}, \\ \left(\frac{dx''}{dt}\right)_{t=0} = K'' C_1^{\nu_{21}} C_2^{\nu_{22}} \ldots C_k^{\nu_{2k}}, \\ \left(\frac{dx'''}{dt}\right)_{t=0} = K''' C_1^{\nu_{31}} C_2^{\nu_{32}} \ldots C_k^{\nu_{3k}}, \end{cases}$$

u. s. f.

Hieraus folgt, dass mit Null eine Reaction nicht beginnen kann, wenn sie überhaupt stattfinden soll. Sie kann nur mit Null enden. Das ist sehr plausibel, aber z. B. zu Vorgängen in der Mechanik im Gegensatz, da Bewegungen auch mit unendlich kleinen Geschwindigkeiten anfangen können. Werden die Phasen nicht aufgezehrt, so schliessen Reactionen auch nicht mit vergehender Geschwindigkeit, sie halten plötzlich inne. Wir haben dann, wenn die letzten Concentrationen zur Zeit $t = t_1$ gleich sind, C_1', C_2', ..., C_k' sind

32) $$\begin{cases} \left(\frac{dx'}{dt}\right)_{t=t_1} = K' C_1'^{\nu_{11}} C_2'^{\nu_{12}} \ldots C_k'^{\nu_{1k}}, \\ \left(\frac{dx''}{dt}\right)_{t=t_1} = K'' C_1'^{\nu_{21}} C_2'^{\nu_{22}} \ldots C_k'^{\nu_{2k}}, \\ \left(\frac{dx'''}{dt}\right)_{t=t_1} = K''' C_1'^{\nu_{31}} C_2'^{\nu_{32}} \ldots C_k'^{\nu_{3k}}, \end{cases}$$

u. s. f.

Endlich schliessen wir noch aus den Gleichungen 26) in Verbindung mit der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung unter 21), dass, wenn zwei Reactionen mit gleicher Geschwindigkeit geschehen sollen, sie selbst sich gegenseitig jederzeit das Gleichgewicht halten müssen. Sonst sind ihre Geschwindigkeiten immer verschieden und können höchstens proportional laufen.

Wenn man das System der Differentialgleichungen unter 26) differenzirt, so erhält man

33)
$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{1}{\frac{dx'}{dt}}\frac{d^2x'}{dt^2}=\nu_{11}f_1+\nu_{12}f_2+\nu_{13}f_3+\cdots\\
&\qquad=-\frac{\nu_{11}\frac{dx_1}{dt}}{C_1-x_1}-\frac{\nu_{12}\frac{dx_2}{dt}}{C_2-x_2}-\frac{\nu_{13}\frac{dx_{13}}{dt}}{C_3-x_3}-\cdots\\
&\frac{1}{\frac{dx''}{dt}}\frac{d^2x''}{dt^2}=\nu_{21}f_1+\nu_{22}f_2+\nu_{23}f_3+\cdots\\
&\qquad=-\frac{\nu_{21}\frac{dx_1}{dt}}{C_1-x_1}-\frac{\nu_{22}\frac{dx_2}{dt}}{C_2-x_2}-\frac{\nu_{23}\frac{dx_3}{dt}}{C_3-x_3}-\cdots\\
&\frac{1}{\frac{dx'''}{dt}}\frac{d^2x'''}{dt^2}=\nu_{31}f_1+\nu_{32}f_2+\nu_{33}f_3+\cdots\\
&\qquad=-\frac{\nu_{31}\frac{dx_1}{dt}}{C_1-x_1}-\frac{\nu_{32}\frac{dx_2}{dt}}{C_2-x_2}-\frac{\nu_{33}\frac{dx_3}{dt}}{C_3-x_3}-\cdots
\end{aligned}\right.$$

u. s. f.

Die f sind

34)
$$\left\{\begin{aligned}
f_1&=\frac{a_1\frac{dx'}{dt}+a_2\frac{dx''}{dt}+a_3\frac{dx'''}{dt}+\cdots}{a_0+a_1x'+a_2x''+a_3x'''+\cdots},\\
f_2&=\frac{b_1\frac{dx'}{dt}+b_2\frac{dx''}{dt}+b_3\frac{dx'''}{dt}+\cdots}{b_0+b_1x'+b_2x''+b_3x'''+\cdots},\\
f_3&=\frac{c_1\frac{dx'}{dt}+c_2\frac{dx''}{dt}+c_3\frac{dx'''}{dt}+\cdots}{c_0+c_1x'+c_2x''+c_3x'''+\cdots},
\end{aligned}\right.$$

u. s. f.

und die a, b, c u. s. f. lineare Functionen der C und ν, die ohne weiteres anzugeben sind. Aus den obigen Gleichungen folgt, dass, wenn die Reactionen mit gleichmässiger Geschwindigkeit geschehen sollen, in Fällen, in denen ebenso viele Reactionen vorhanden sind, als Molekelgruppen, die Determinante der stöchiometrischen Zahlen der Molekelgruppen Null sein muss. Aendern sich diese Zahlen, so kann das wenigstens eine Zeit lang stattfinden. Aber selbstverständlich können auch sonst Reactionen einige Zeit hindurch gleichmässig sich abspielen.

Wir nehmen erst den Fall einer Molekelgruppe, die verschiedene Umwandlungen durchmachen kann, also etwa eine Substanz, die sich nach verschiedenen Richtungen dissociirt. Wir haben dann nach 33),

da nur x_1 von Null verschieden sein soll und dem entsprechend auch alle ν mit grösserem zweiten Index, als 1, Null sind

$$\frac{1}{\nu_{11}} \frac{d}{dt}\left(\log \frac{dx'}{dt}\right) = \frac{1}{\nu_{21}} \frac{d}{dt}\left(\log \frac{dx''}{dt}\right)$$

$$= \frac{1}{\nu_{31}} \frac{d}{dt}\left(\log \frac{dx'''}{dt}\right) = \cdots = Const. = \lambda,$$

woselbst λ für alle Reactionen denselben Werth hat.

Hieraus folgt unter Beachtung der Bedingung, dass die $x', x'', x''' \ldots$ zur Zeit $t = 0$ alle Null sind,

$$x' = \frac{K_1}{\lambda \nu_{11}} (e^{\lambda \nu_{11} t} - 1),$$

$$x'' = \frac{K_2}{\lambda \nu_{21}} (e^{\lambda \nu_{21} t} - 1),$$

$$x''' = \frac{K_3}{\lambda \nu_{31}} (e^{\lambda \nu_{31} t} - 1).$$

Die Grösse x_1 ist in jedem Augenblick bestimmt durch die Gleichung

$$\lambda x_1 = K_1 \frac{\nu_{11} - \nu'_{11}}{\nu_{11}} (e^{\lambda \nu_{11} t} - 1) + K_2 \frac{\nu_{21} - \nu'_{21}}{\nu_{21}} (e^{\lambda \nu_{21} t} - 1)$$
$$+ K_3 \frac{\nu_{31} - \nu'_{31}}{\nu_{31}} (e^{\lambda \nu_{31} t} - 1) + \cdots$$

Ist die den Reactionen unterworfene Substanz zur Zeit t_1 bis zur Concentration C'_1 verzehrt, so giebt die Gleichung

$$\lambda (C_1 - C'_1) = K_1 \frac{\nu_{11} - \nu'_{11}}{\nu_{11}} (e^{\lambda \nu_{11} t_1} - 1) + K_2 \frac{\nu_{21} - \nu'_{21}}{\nu_{21}} (e^{\lambda \nu_{21} t_1} - 1)$$
$$+ K_3 \frac{\nu_{31} - \nu'_{31}}{\nu_{31}} (e^{\lambda \nu_{31} t_1} - 1) + \cdots$$

ein Mittel zur Bestimmung von λ, welches freilich versagt, wenn die Reactionen unendlich lange Zeit dauern und die sich zersetzende Substanz ganz aufzehren. Man kann dann λ aus dem Werthe, welchen zu irgend einer Zeit eines der x oder eine der Geschwindigkeiten hat, ermitteln.

Ferner ist für die Geschwindigkeiten selbst

$$\frac{dx'}{dt} = K_1 e^{\lambda \nu_{11} t}, \quad \frac{dx''}{dt} = K_2 e^{\lambda \nu_{21} t}, \quad \frac{dx'''}{dt} = K_3 e^{\lambda \nu_{31} t}, \ldots$$

Also nach 31)

$$K_1 = K' C_1^{\nu_{11}}, \quad K_2 = K'' C_1^{[illegible]}, \quad [illegible] = K''' C_1^{[illegible]}, \ldots$$

Diese Formeln fanden Anwendung bei den im ersten Bande, Seite 234 behandelten Dissociationen, wo jedoch die Beispiele Dissociationen nur nach e i n e r Richtung betreffen.

Wir nehmen weiter den Fall zweier Molekelgruppen, beschränken ihn jedoch sofort, indem wir zugleich eine Reaction mit nur einer Nebenwirkung ansetzen, so dass neben x_1, x_2 nur x', x'' in Frage kommen. Von den ν können von Null verschieden sein nur ν_{11}, ν_{12}, ν_{21}, ν_{22}. Die Gleichungen 33) ergeben

$$\frac{d}{dt} \log \frac{dx'}{dt} = \nu_{11} f_1 + \nu_{12} f_2, \qquad \frac{d}{dt} \log \frac{dx''}{dt} = \nu_{21} f_1 + \nu_{22} f_2.$$

Die Reactionen sollen so vor sich gehen, dass die Geschwindigkeiten immer einander proportional bleiben. Wir setzen also

$$\frac{dx'}{dt} = \lambda_1 \frac{d\xi}{dt}, \qquad \frac{dx''}{dt} = \lambda_2 \frac{d\xi}{dt}$$

und müssen dann zunächst haben

$$\nu_{11} f_1 + \nu_{12} f_2 = \nu_{21} f_1 + \nu_{22} f_2.$$

Zugleich wird zu jeder Zeit

$$\frac{d^2 x'}{dt^2} \frac{dx''}{dt} - \frac{d^2 x''}{dt^2} \frac{dx'}{dt} = 0$$

die Bedingung für jene Proportionalität. Es ist nun

$$f_1 = -\frac{\frac{dx_1}{dt}}{C_1 - x_1}, \qquad f_2 = -\frac{\frac{dx_2}{dt}}{C_2 - x_2},$$

also

$$(\nu_{11} - \nu_{21}) \frac{dx_1}{dt} (C_2 - x_2) + (\nu_{12} - \nu_{22}) \frac{dx_2}{dt} (C_1 - x_1) = 0.$$

Wir haben aber

$$\frac{dx_1}{dt} = (\nu_{11} - \nu'_{11}) \frac{dx'}{dt} + (\nu_{21} - \nu'_{21}) \frac{dx''}{dt},$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (\nu_{12} - \nu'_{12}) \frac{dx'}{dt} + (\nu_{22} - \nu'_{22}) \frac{dx''}{dt},$$

d. h.

$$\frac{dx_1}{dt} = [(\nu_{11} - \nu'_{11}) \lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21}) \lambda_2] \frac{d\xi}{dt},$$

$$\frac{dx_2}{dt} = [(\nu_{12} - \nu'_{12}) \lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22}) \lambda_2] \frac{d\xi}{dt},$$

somit

$$\frac{C_2 - x_2}{C_1 - x_1} = -\frac{\nu_{12} - \nu_{22}}{\nu_{11} - \nu_{21}} \frac{(\nu_{12} - \nu'_{12}) \lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22}) \lambda_2}{(\nu_{11} - \nu'_{11}) \lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{21}) \lambda_2}.$$

Die Concentrationen der sich umsetzenden Molekelarten stehen also ebenfalls in einem constanten Verhältniss zu einander, welches durch obige Gleichung bestimmt ist. Ferner folgt, weil x' und x'' zu gleicher Zeit Null sein müssen,

$$x' = \lambda_1 \xi, \qquad x'' = \lambda_2 \xi.$$

Als Differentialgleichung für ξ haben wir entweder

$$\lambda_1 \frac{d\xi}{dt} = K' \{ C_1 - [(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{11}}$$
$$\{ C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{12}},$$

oder

$$\lambda_2 \frac{d\xi}{dt} = K'' \{ C_1 - [(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{21}}$$
$$\{ C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{22}}.$$

Da diese Gleichungen auch zur Zeit $t = 0$ bestehen müssen, wofür $\xi = 0$ ist, so haben wir als Bedingung zwischen den K', K''

$$\frac{K'}{K''} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C_1^{\nu_{21} - \nu_{11}} C_2^{\nu_{22} - \nu_{12}},$$

somit allgemein

$$\{C_1 - [(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{11} - \nu_{21}}$$
$$\{C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\xi\}^{\nu_{12} - \nu_{22}} = C_1^{\nu_{11} - \nu_{21}} C_2^{\nu_{12} - \nu_{22}}.$$

Eine solche Gleichung kann für alle Werthe der ξ bestehen, wenn $\nu_{11} = \nu_{21}$, $\nu_{12} = \nu_{22}$ ist, die beiden Reactionen also von gleichen Molekelarten ausgehen, das heisst also, eine Molekelart zwei verschiedene Reactionen durchmacht. Sonst kann die Gleichung auch noch allgemein erfüllt sein, wenn mindestens eines der ν variabel ist, indem dann eine unendliche Zahl von Werthen von ξ vorhanden sein können, welche der Bedingung genügen. Alsdann muss mindestens eine Molekelart während der Reaction die Molekelzahl, mit der sie sich an der Reaction als sich umsetzend oder als umgesetzt betheiligt, stetig ändern.

Die Gleichung kann auch noch in anderen Fällen allgemein erfüllt werden, z. B. wenn

$$\nu_{11} - \nu_{21} = -(\nu_{12} - \nu_{22}),$$
$$C_1 = \alpha C_2,$$
$$(\nu_{11} - \nu'_{11})\lambda_1 + (\nu_{21} - \nu'_{21})\lambda_2 = \alpha[(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]$$

ist. Die erste Gleichung besagt, dass die Summe der Molekelzahlen der reagirenden beiden Molekelarten in beiden Reactionen die gleiche sein muss. Die zweite hat Bedeutung nur in Verbindung mit der dritten; beide zusammen aber besagen, dass die Concentrationsabnahme der beiden reagirenden Molekelarten ständig in demselben Verhältniss geschehen soll, in welchem die Anfangsconcentrationen dieser Molekel-

arten zu einander gestanden haben. Herr Wegscheider hat eine andere, allgemeinere, Lösung angegeben, die mir aber nicht zutreffend scheint[1]). Die obige, wohl auch experimentell realisirbare Lösung giebt für ξ die Differentialgleichung

$$\lambda_1 \frac{d\xi}{dt} = K' \alpha^{\nu_{11}} \{C_2 - [(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2]\,\xi\}^{\nu_{11}+\nu_{12}},$$

woraus, da $\nu_{11} + \nu_{12} > 1$ sein muss, indem

$$(\nu_{12} - \nu'_{12})\lambda_1 + (\nu_{22} - \nu'_{22})\lambda_2 = a$$

gesetzt wird, folgt

$$\frac{K'\alpha^{\nu_{11}}}{\lambda_1}\,t + Const. = -\frac{1}{a}\,\frac{1}{\nu_{11} + \nu_{12} - 1}\,(C_2 - a\,\xi)^{-(\nu_{11}+\nu_{12}-1)}.$$

Die Constante ist $-\frac{1}{a}\,\frac{1}{\nu_{11} + \nu_{22} - 1}\,C_2^{-(\nu_{11}+\nu_{12}-1)}$, also

$$\xi = \frac{1}{a}\left\{C_2 - \left[\frac{1}{a}\,\frac{1}{\nu_{11} + \nu_{12} - 1}\,\frac{1}{\frac{1}{a}\,\frac{1}{\nu_{11} + \nu_{12} - 1}\,C_2^{-(\nu_{11}+\nu_{12}-1)} - \frac{K'\alpha^{\nu_{11}}}{\lambda_1}\,t}\right]^{\frac{1}{\nu_{11}+\nu_{12}-1}}\right\}$$

Für $t = \infty$ giebt diese Beziehung $\xi = \frac{C_2}{a}$, wie zu erwarten. Zwischen α, λ und den K besteht die Beziehung

$$\frac{K'}{K''} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\,\alpha^{\nu_{21}-\nu_{11}}, \quad \text{also} \quad \frac{K'\alpha^{\nu_{11}}}{\lambda_1} = \frac{K''\alpha^{\nu_{21}}}{\lambda_2}.$$

Das Beispiel hat auch noch Bedeutung für solche Fälle, in denen Molekelarten vorhanden sind, die sich nicht ändern, da diese entweder aus den Differentialgleichungen ganz herausfallen, als völlig unwirksam, oder nur mit ihren Concentrationen auftreten, wenn sie katalytisch wirken.

Ein weiteres Beispiel betreffe noch einen Fall zweier Reactionen, der darum von Interesse ist, weil die Concentrationen der reagirenden Substanzen in der zweiten Reaction von denen der umgesetzten der ersten abhängig sind. Es handele sich um die Zersetzung von Schwefel. Nach Herrn Riecke[2]) soll sie in folgender Weise vor sich gehen; fester Schwefel, S, giebt im Verdampfen S_8, dieser dissociirt sich in S_6 und S_2, davon wieder dissociirt sich S_6 in S_2. Darf also

a. S. 528.

ihr. f. physik. Chem., Bd. 6, S. 430.

die Anwesenheit des festen Schwefels als für die Umsetzungen sonst belanglos angesehen werden, so haben wir die beiden Reactionen

$$S_8 \longrightarrow S_6 + S_2,$$
$$S_6 \longrightarrow 3\,S_2,$$

aber hierin ist die Concentration von S_6 abhängig von der Zersetzung von S_8. Es ist nun, indem wir die Verhältnisse so betrachten, als ob zwei reagirende Molekelarten vorhanden sind, S_8 und S_6 und zwei dissociirte S_6 und S_2, da im Ganzen drei Molekelarten concurriren

$$\nu_{11} = 1, \quad \nu_{12} = 0, \quad \nu_{13} = 0, \quad \nu_{21} = 0, \quad \nu_{22} = 1, \quad \nu_{23} = 0;$$
$$\nu'_{11} = 0, \quad \nu'_{12} = 1, \quad \nu'_{13} = 1, \quad \nu'_{21} = 0, \quad \nu'_{22} = 0, \quad \nu'_{23} = 3,$$

somit nach 27_1)

$$x_1 = x', \quad x_2 = -x' + x'';$$

C_1 ist die Anfangsconcentration von S_8. Ist zunächst S_6 selbständig als solches vorhanden mit einer Anfangsconcentration C_2, so wäre nach 28) und den oben angegebenen Werthen der ν

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_1 - x'), \qquad \frac{dx''}{dt} = K''(C_2 + x' - x'').$$

Die erste Gleichung ergiebt, da $x' = 0$ für $t = 0$ ist,

$$x' = C_1\,(1 - e^{-K't}).$$

Aus der zweiten folgt dann, weil auch $x'' = 0$ ist für $t = 0$,

$$x'' = C_1 + C_2 - \frac{C_2(K'' - K') - C_1 K'}{K'' - K'}\,e^{-K''t} - \frac{K'' C_1}{K'' - K'}\,e^{-K't}.$$

Somit haben wir auch

$$x_1 = C_1\,(1 - e^{-K't}),$$
$$x_2 = C_2\,(1 - e^{-K''t}) + \frac{C_1 K'}{K'' - K'}\,(e^{-K''t} - e^{-K't}).$$

Für $t = 0$ ist $x_1 = x_2 = 0$, für $t = \infty$ wird $x_1 = C_1$, $x_2 = C_2$.

Wenn jedoch S_6 keine selbständige Rolle spielt, sondern nur, sofern es aus S_8 durch Dissociation entsteht, so ist $C_2 = 0$ und wir erhalten

$$x'' = C_1\left(1 - \frac{K''}{K'' - K'}\,e^{-K't} + \frac{K'}{K'' - K'}\,e^{-K''t}\right),$$
$$x_2 = C_1\,\frac{K'}{K'' - K'}\left(e^{-K''t} - e^{-K't}\right).$$

Den Gleichgewichtsbedingungen können wir nach 21) die Form geben

$$K_1 p_1 = p_2 p_3, \quad K_2 p_2 = p_3^3,$$

weil die Concentrationen bei Gasen den Partialdrucken proportional sind.



Der feste Schwefel spielt in allen Gleichungen keine Rolle, worüber das S. 410 Gesagte zu vergleichen wäre.

Wie ausserordentlich verwickelt unter Umständen die Aufstellung der Reactionsgleichungen ist, sieht man an dem von Herrn Wegscheider[1]) behandelten Beispiel der Umlagerungen des Cinchonins in Gegenwart der Halogenwasserstoffsäuren. Neun Molekelarten kommen in Frage:

Cinchonindichlorhydrat, undissociirt,
α-i-Cinchonindichlorhydrat, undissociirt,
Hydrochlorcinchonindichlorhydrat, undissociirt,
Zweiwerthige Cinchoninionen,
Zweiwerthige α-i-Cinchoninionen,
Zweiwerthige Hydrochlorcinchoninionen,
Chlorwasserstoff, undissociirt,
Wasserstoffionen,
Chlorionen.

Den ganzen Vorgang zerlegt der Genannte in fünf Einzelreactionen; indem Cinchonin mit Ci und α-i-Cinchonin mit Ci' bezeichnet wird, sollen diese Reactionen sein

$$\begin{aligned} Ci + HCl &\longrightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O, \\ Ci &\longrightarrow Ci', \\ C_{19}H_{23}ClN_2O &\longrightarrow Ci' + HCl, \\ C_{19}H_{23}ClN_2O &\longrightarrow Ci + HCl, \\ Ci' &\longrightarrow Ci. \end{aligned}$$

Diese Reactionen sollen nach constanten Geschwindigkeitsverhältnissen vor sich gehen.

Als letzte Beispiele sei die Bildung der Ester behandelt[2]). Die Umsetzung betreffe zuerst Bildung von Amylacetat und Wasser aus Essigsäure und Alkohol nach der Gleichung

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O,$$

also Essigsäure und Aethylalkohol geben Amylacetat und Wasser. Diese Reaction, „welche mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbar ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge und langsam vor sich; es vergehen viele Tage, ehe der Gleichgewichtszustand sich annähernd eingestellt hat und die Reaction zum Stillstande gelangt". Die Umsetzung der Essigsäure und des Alkohols zum Ester und Wasser ist auch keine vollständige. Es bleibt $^1/_3$ Molekel Essigsäure und $^1/_3$ Molekel Alkohol übrig, so dass nur $^2/_3$ Molekel dieser Substanzen sich in Ester und Wasser umsetzen.

Wir bringen allgemeiner in einem Volumen v' 1 Molekel Essig-

---

[1]) ...akt. Chem., Bd. 35, S. 567 ff.
[2]) ...ische Chemie, S. 359.

säure mit m Molekeln Alkohol und n Molekeln Wasser zusammen, es entstehen 1 Molekel Amylacetat und 1 Molekel Wasser. x sei die zur Zeit t umgesetzte Zahl Molekeln des Alkohols, dann muss, da die Umsetzung molekelweise geschieht, sein

$$c_1 = \frac{1-x}{v'}, \quad c_2 = \frac{m-x}{v'}; \quad c_1' = \frac{x}{v'}, \quad c_2' = \frac{n+x}{v'}.$$

Im Gleichgewicht ist hiernach

$$K_1' (1 - x)(m - x) = K_2' x (n + x).$$

Diese Gleichung, aufgelöst nach x, ergiebt, indem $\frac{K_1'}{K_2'} = K$ gesetzt wird:

$$x = \frac{Km + K - n}{2(K-1)} \pm \sqrt{\left(\frac{Km + K - n}{2(K-1)}\right)^2 - \frac{Km}{K-1}}.$$

Für den Fall, dass wir nur eine Molekel Alkohol (46 g) mit einer Molekel Essigsäure (60 g) zusammengethan und Wasser nicht beigemischt hätten, wäre eine Molekel Amylacetat (88 g) und eine Molekel Wasser (18 g) entstanden, und es wäre $m = 1$, $n = 0$, somit

$$x = \frac{K}{K-1} \pm \sqrt{\frac{K^2}{(K-1)^2} - \frac{K}{K-1}} = \frac{\sqrt{K}}{K-1}(\sqrt{K} \pm 1)$$

oder

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Aber es ist dann, wie angegeben, $x = 2/3$, da $1/3$ Molekel Alkohol (bezw. Essigsäure) übrig bleibt, also müssen wir haben $K = 4$.

Nunmehr wird

$$x = \frac{4m + 4 - n}{6} \pm \sqrt{\left(\frac{4m + 4 - n}{6}\right)^2 - \frac{4}{3}m}.$$

Folgende Zusammenstellung zeigt, wie gut die Erfahrung mit der Theorie übereinstimmt, die Beobachtungen rühren von Berthelot und Péau de St. Gilles her, n ist gleich Null angenommen:

m	x beobachtet	x berechnet
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
1,00	0,667	0,667
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Die Vergleichung für $m = 1$ scheidet für die Beurtheilung aus, weil aus diesem Werth von m eben die Constante K berechnet ist.

Für die Geschwindigkeit der Reaction, d. h. die Bildung des Esters und des Wassers aus Essigsäure und Aethylalkohol, haben wir im Falle $m = 1$, $n = 0$, das heisst, wenn äquivalente Mengen der Phasen zusammenwirken,

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{K' (1 - x_1)(1 - x_2)}{v'}.$$

Es ist nun

$$\nu_{11} = 1, \ \nu_{12} = 1, \ \nu'_{11} = 0, \ \nu'_{12} = 0, \ \nu'_{13} = 1, \ \nu'_{14} = 1,$$

also

$$x_1 = x', \quad x_2 = x'$$

und, was nach dem Voraufgehenden zu erwarten stand,

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{K'}{v'} (1 - x')^2,$$

woraus folgt

$$x' = 1 - \frac{v'}{K't + v'} = \frac{K't}{v' + K't}.$$

Diese Gleichung darf nur bis zu einer bestimmten Zeit t_1 gelten, zu der erfahrungsmässig die Reaction abgeschlossen ist, nämlich bis $x_1 = x' = \frac{2}{3}$ geworden ist. Diese Zeit ist also

$$t_1 = \frac{2 v'}{K'}.$$

Die Grösse K' ist gleich K_l. Durch Ermittelung von t_1 liessen sich also K_l und K_r bestimmen, nämlich

$$K_l = \frac{2 v'}{t_1}, \quad K_r = \frac{1}{2} \frac{v'}{t_1},$$

aber t_1 ist nicht bekannt, weil die Reaction so sehr langsam verläuft, das bedeutet eben, dass K_l und K_r sehr klein sind.

Der Vorgang ist auch umkehrbar, indem Amylacetat und Wasser zusammengethan Essigsäure und Aethylalkohol geben.

Eine andere Reaction ist von den Herren Nernst und Hohmann studirt[1]), die Dissociation des Esters $CCl_3COOC_5H_{11}$ in CCl_3COOH und C_5H_{10} und die Bildung aus den letztgenannten Stoffen. Die Formel lautet

$$CCl_3COOH + C_5H_{10} \rightleftarrows CCl_3COOC_5H_{11}.$$

Doch muss, wenn Dissociation eintreten soll, Essigsäure im Ueberschuss vorhanden sein, so dass diese Säure noch die Nebenfunction einer katalytischen Wirkung ausübt. Trichloressigsäure wurde mit Amylen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 11, S. 352.

in eine Glasröhre gebracht und letztere zugeschmolzen. Dann wurde lange Zeit hindurch auf 100° erhitzt und die gebildete Estermenge nach eingetretenem Gleichgewicht durch Titrirung des Säurerestes ermittelt. v' sei das Volumen des Gemisches, x die Zahl der darin verbrauchten Säuremolekeln. Die Concentrationen sind $\frac{1-x}{v'}$, $\frac{a-x}{v'}$, $\frac{x}{v'}$, falls auf eine Molekel Säure a Molekeln Amylen genommen wurden. Die Gleichgewichtsgleichung giebt

$$\frac{K(1-x)(a-x)}{v'^2} = \frac{x}{v'}$$

oder

$$K(1-x)(a-x) = xv'.$$

Daraus fogt

$$x = \frac{K(a+1)+v'}{2K} \pm \sqrt{\left(\frac{K(a+1)+v'}{2K}\right)^2 - Ka}.$$

Versuch und Berechnung ergeben folgende Zusammenstellung:

a	v'	x beob.	K	x ber.
2,15	361	0,762	0,001 20	0,762
4,12	595	0,814	0,001 27	0,821
4,48	638	0,820	0,001 26	0,826
6,63	894	0,838	0,001 25	0,844
6,80	915	0,839	0,001 25	0,845
7,13	954	0,855	0,001 12	0,846
7,67	1018	0,855	0,001 13	0,848
9,12	1190	0,857	0,001 11	0,852
9,51	1237	0,863	0,001 11	0,853
14,15	1787	0,873	0,001 07	0,861

Die Zahlen für K sind aus der Formel für x mit den beobachteten Werthen von a, v', x berechnet, sie stimmen recht gut mit einander überein. Die Zahlen der letzten Spalte sind mit einem Mittelwerthe $K = 0{,}001\,205$ und der Formel für x berechnet; die Abweichungen von den beobachteten Beträgen sind recht geringfügig.

Diese Beispiele mögen für die Berechnungsweise vorläufig genügen.

Dreizehntes Capitel.

Die Mischungen und Lösungen.

78. Natur der Mischungen und Lösungen.

An dieser Stelle ist nur einiges hervorzuheben. Mischungen und Lösungen sind von einander nicht scharf zu trennen. Doch versteht man unter Mischungen mehr Vereinigungen von Körpern gleichen Aggregatzustandes, unter Lösungen von solchen ungleichen Aggregatzustandes. Gemische und Lösungen sind in allen drei Aggregatzuständen bekannt, gasförmige, flüssige und feste, letztere auch als Legirungen bezeichnet, während zu den flüssigen auch die Amalgame gehören. Es handelt sich auch hier um Körper von, molar betrachtet, durchweg homogener Beschaffenheit, falls nicht das Gegentheil ausdrücklich hervorgehoben ist. Jedenfalls sollen sich die Bestandtheile einer Mischung oder Lösung nicht durch rein mechanische Mittel von einander trennen lassen. Andererseits bedarf es zu einer solchen Trennung im Allgemeinen auch nicht der Eingriffe chemischer Natur; Aenderungen des Aggregatzustandes, oft sogar noch weniger eingreifende Aenderungen, genügen.

In welchem Zustande die einzelnen Bestandtheile sich befinden, lässt sich nur bei Mischungen von Gasen angeben, die Bestandtheile werden eben gasförmig sein, d. h. jeder Bestandtheil wird im Gemisch seine Eigenschaft als Gas beibehalten haben, doch kann er gleichwohl Veränderungen molekularer Art erfahren haben, vermöge deren er im Gemisch wie ein anderes Gas erscheint, als wenn er für sich allein besteht.

Wenn Flüssigkeiten sich mischen, so ist es selbstverständlich nicht ausgeschlossen, dass sie im Gemisch Flüssigkeiten bleiben. Allein, da bei der Mischung eine Zertheilung jeden Bestandtheils auf einen Raum erfolgt, den die betreffende Flüssigkeit für sich allein auf keine Weise je auszufüllen vermöchte (im Gegensatz zu den Gasen), ist es bereits hier gut zu erwähnen, dass Flüssigkeiten im Gemisch im Allgemeinen nicht Flüssigkeiten bleiben, sie müssen sich in Folge der Zertheilung jede für sich in den Eigenschaften den Gasen nähern. Das braucht selbstverständ-

lich nicht für alle Bestandtheile der Fall zu sein und wird von den Mischungsverhältnissen abhängen. Je geringer die Menge ist, mit der ein Bestandtheil an einer Mischung theilnimmt, desto grösser seine Zertheilung, desto mehr nähert er sich in der Mischung gasiger Beschaffenheit. Es kann vorkommen, dass er in der Mischung völlig die Rolle eines idealen Gases spielt, indem seine Molekeln so sehr aus einander gerückt sind, dass sie sich gegen einander wie die Molekeln eines idealen Gases verhalten. Hier können wir also voraussehen, dass je nach ihrer Betheiligung bei einem Gemisch eine Flüssigkeit alle Zustände von dem Zustande eines idealen Gases, die Stufen der wirklichen Gase, der Dämpfe, bis zu dem Zustande einer Flüssigkeit durchmachen könnte.

Genau das Nämliche gilt für Lösungen, und so eigenartig es klingt, so kann gleichwohl eine feste Substanz in einer Lösung die Rolle eines idealen Gases spielen. Sie kann auch als Flüssigkeit auftreten und zuletzt als fester Körper. Hier ist der Bereich der Möglichkeiten also noch grösser und alles hängt ab von dem Grade der Betheiligung an der Lösung. Möglich ist es dabei, dass ein fester Körper nicht alle Stufen durchzumachen vermag, namentlich nicht als Flüssigkeit betrachtet werden kann, da bekanntlich (S. 234) manche feste Körper beim Schmelzen sich zusammenziehen, eine Zertheilung bei ihnen also nicht gleichbedeutend ist mit einer Annäherung an den flüssigen Zustand; sie könnten dann sogar unter Umständen in der Lösung noch fester werden, als sie allein waren.

Indessen darf man derartige Voraussichten und Erweiterungen nicht allzu wörtlich nehmen und nicht übertreiben. Sie stützen sich darauf, dass beim Mischen oder Lösen eine Auseinanderziehung der Molekeln zu grösseren Abständen von einander für jeden Bestandtheil stattfindet. Allein ein Gas ist nicht bloss dadurch definirt, dass seine Molekeln von einander weit abstehen, es gehört zum Begriff des Gases z. B. auch, dass seine Molekeln auch jede für sich einen hinlänglichen Raum zur Bewegung haben, das heisst, dass keine Hemmnisse durch andere Körper vorhanden sind. Gerade das aber findet bei Mischungen und Lösungen nicht statt. Die betreffenden Molekeln des etwa als Gas anzusprechenden Bestandtheils sind rings von Molekeln von Flüssigkeit umgeben, sie erfahren von diesen Einwirkungen und werden in ihren Bewegungen durchaus gehemmt. Die Molekeln verhalten sich demnach zu einander nicht so wie im freien Zustande eines Gases, und schliesslich kann es sein, dass von der ganzen Aehnlichkeit mit dem gasigen Zustande nichts weiter bleibt als der mittlere Abstand der Molekeln, während alle sonstigen Eigenschaften, die wir Gasen zuschreiben, mangeln, z. B. beliebige Expansibilität, Ungeordnetheit der molekularen Bewegung u. s. f. Ja es ist sogar denkbar, dass ein solches „Gas“ im Gemisch oder in der Lösung vielmehr die Eigen-[illegible]nes starren Körpers hat als die eines Gases. Gleichwohl ist

es gelungen, auf Grund der obigen Anschauung einige Gesetze für das Verhalten der Bestandtheile in Mischungen und Lösungen abzuleiten, welche sich in der Anwendung gut bewährt haben, so dass ihnen eine gewisse Berechtigung nicht abzustreiten ist.

Mit der Mischung und Lösung ist häufig auch eine Zertheilung, Dissociation, der Molekeln selbst verbunden, die Bedingungen dafür werden wir später kennen lernen.

Sieht man davon ab, die Rolle der einzelnen Bestandtheile in Mischungen oder Lösungen zu studiren, so kann man diese Körper wie einheitliche behandeln, denn innerhalb gewisser Grenzen von Temperatur und Druck verhalten sie sich nicht anders als die einheitlichen Körper. So ist man auch früher verfahren und verfährt auch jetzt für eine grosse Reihe von Fragen. Man weiss sogar, dass für manche Verhältnisse es ziemlich gleichgültig ist, ob eine Substanz eine andere beigemischt bezw. gelöst enthält oder nicht. Eine genaue Einsicht verlangt aber naturgemäss die Untersuchung des Einflusses jedes Bestandtheils.

74. Mischungs- und Lösungsverhältnisse.

Gase mischen sich mit einander in allen möglichen Verhältnissen, und dieses anscheinend auch unter allen Umständen, so lange sie als Gase angesprochen werden können. Ihre Mischungen sind wiederum gasförmig.

Die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten oder festen Körpern bezeichnet man als Absorption, oder, namentlich wenn es sich um solche in festen Körpern handelt, als Occlusion. Man nimmt hier wie in allen anderen Fällen an, dass die Gasmolekeln zunächst durch die Oberfläche in die Flüssigkeit bezw. den festen Körper eindringen und von dort durch Diffusion sich weiter verbreiten, so dass durch die Oberfläche immer mehr Gas nachdringen kann. Der Vorgang ist in der Regel ein sehr langsamer (in manchen Fällen freilich auch ein sehr rascher) und besteht so lange, bis die den Umständen entsprechende Gasmenge absorbirt ist. Es hängt diese Menge ab von der Menge der absorbirenden Substanz, der sie proportional ist, sodann von dem Druck, unter dem Gas und Substanz stehen, und von der Temperatur. Man nennt nach Bunsen dasjenige auf 0° und den Druck einer Atmosphäre reducirte Gasvolumen, welches von einer Volumeneinheit der Flüssigkeit oder der festen Substanz unter dem Druck einer Atmosphäre absorbirt wird, den Absorptionscoëfficienten. Herr Ostwald[1]) bezeichnet noch als Löslichkeit eines Gases „das Verhältniss des bei irgend einem Druck und irgend einer Temperatur

[1]) Stöchiometrie 1891, S. 616.

absorbirten Gasvolumens zu dem absorbirenden Volumen". Henry hat entdeckt, dass die Absorption der Gase in Flüssigkeiten nach Volumen bei gleicher Temperatur unabhängig vom Druck vor sich geht, unter dem die Gase stehen. Ist also das absorbirte Gasvolumen bei irgend einer Temperatur t und unter dem Druck P gleich B_P, so beträgt es bei gleicher Temperatur unter dem Druck p auf den Druck P umgerechnet nach diesem Henry'schen Gesetz

$$B_p = B_P \frac{p}{P}.$$

Ohne Umrechnung auf den Druck P ist es stets das nämliche B_P.

Daraus ergiebt sich, dass der Absorptionscoëfficient β nur bestimmt ist durch das Verhältniss des bei irgend einem Druck absorbirten Gasvolumens zum Volumen der absorbirenden Flüssigkeit und durch die Temperatur, welche zur Reduction des Gasvolumens auf 0^0 dient. Ist β dieser Coëfficient, λ die Löslichkeit und bezeichnen V_g, V_f die Volumina des absorbirten Gases und der absorbirenden Flüssigkeit, beide unter den gegebenen Verhältnissen, so hat man

$$\beta = \frac{V_g}{V_f}\frac{1}{1+\alpha t}, \quad \lambda = \frac{V_g}{V_f}, \quad \lambda = \beta(1+\alpha t),$$

$$B = \beta\, V_f \frac{p}{P} \text{ (auf den Druck } P \text{ umgerechnet).}$$

α bedeutet den Ausdehnungscoëfficienten des betreffenden Gases.

Das Henry'sche Gesetz kann man noch in anderer Weise aussprechen. Da bei gleichem Volumen das Gewicht eines Gases proportional dem Drucke anwächst, so besagt dieses Gesetz, dass die Masse des von einer Flüssigkeit absorbirten Gases proportional ist dem jeweiligen Druck. Andererseits ist bei gleichem Volumen die Molekelzahl eines Gases proportional der Masse, somit wächst die von einer Flüssigkeit absorbirte Zahl Molekeln eines Gases, also auch die Concentration, proportional dem Drucke, unter dem die Absorption geschieht.

Folgende Tabelle nach den Versuchen von Khanikoff und Longuinine[1]) über die Absorption von Kohlensäure in Wasser zeigt

p	B	p	B
697,7	1,0289	2188,7	1,1023
809,0	1,0908	2369,0	1,1182
1289,4	1,1274	2554,0	1,1055
1469,9	1,1179	2738,3	1,1110
2002,1	1,1037	3109,5	1,1000

[1]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 672.

die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes, p ist der Druck in Millimeter Hg, B das unter diesem Druck jeweilig absorbirte Gasvolumen. Die Temperatur war in allen Fällen gleich.

Versuche von Sims für die Absorption von schwefliger Säure in Wasser ergaben eine mit wachsendem Druck allmählich eintretende Abnahme des absorbirten Volumens. Das Gewicht wuchs also langsamer als dem Drucke entsprach. Gleiches fanden Andere für die Absorption von Ammoniak [1]). Nennt man G die absorbirte Masse, so war

für schweflige Säure:

$p =$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,3	m Hg
$\frac{G}{p} =$	0,30	0,27	0,25	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23	

für Ammoniak:

$p =$	0,06	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	m Hg
$\frac{G}{p} =$	2,0	1,6	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	
$p =$	1,0	1,4	1,5	1,9	2,0			„ „
$\frac{G}{p} =$	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5			

Namentlich bei Ammoniak ist hiernach von einer Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes kaum noch zu sprechen, denn statt constant zu bleiben, fällt hier die Verhältnisszahl $\frac{G}{p}$ von 0,06 bis 2,0 m Hg Druck auf ein Viertel seines Anfangsbetrages. Nach allen Versuchsreihen nimmt die Abweichung vom Henry'schen Gesetz mit wachsendem Drucke ab, sie ist am stärksten bei geringen Drucken.

Bei Absorption in festen Körpern finden die Abweichungen vom Henry'schen Gesetz im umgekehrten Sinne statt, wie bei der Absorption in Flüssigkeiten, indem das absorbirte Gasvolumen mit wachsendem Druck steigt, statt zu fallen. Herr Chappuis [2]) hat die Absorption von Kohlensäure in Pfaffenhut-Holzkohle untersucht unter 63 von 1,13 mm Hg bis 763,38 mm Hg steigenden Drucken. Die Zunahme des absorbirten Gasquantums geht stetig vor sich und steigt von 10,5 bis 1165,7, also bis zu mehr als dem hundertfachen Betrage. Die Zunahme geht erst sehr rasch vor sich, und dann immer langsamer. So war:

---

[1]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 376.

[2]) Wiedem. Ann., Bd. 12, S. 171.

p	B	p	B
1,13	10,497	94,37	491,84
9,05	91,169	137,95	602,752
16,25	149,289	215,68	744,029
24,94	208,391	335,00	892,762
39,75	289,629	503,60	1032,670
65,67	398,768	763,38	1165,654

Von der Mitte des Druckintervalls bis zum höchsten Druck steigt die absorbirte Gasmenge nur so viel etwa, wie vom Anfangsdruck 1,13 bis zum Druck 40 mm Hg. Für höhere Drucke als die von Chappuis benutzten liegen Angaben von Hunter[1]) vor, die diesen Gang der Absorption nahezu bestätigen. Es ist für Absorption in Cocosnussholzkohle

Druckzunahme:

760 bis 1100 1100 bis 1626 1626 bis 2324 2324 bis 3793

Absorptionszunahme:

14,1 8,2 12,5 24,4

Aehnlich sind die Verhältnisse bei der Absorption von Ammoniak in Kohle. Indessen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Absorption in Kohle, welche ein poröser Körper ist, nicht mit der in continuirlicher Substanz, wie Flüssigkeiten, verglichen werden kann, da es sich bei solchen porösen Körpern mehr um eine Occlusion in den Poren, also mehr um eine Adsorption handelt, als um eine wirkliche Lösung in der Substanz.

Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so nimmt in der Regel die Absorption ab, wenn Wärme zugeführt wird, gelöste Gase werden also aus den Lösungsmitteln durch steigende Temperatur ausgetrieben. So haben wir:

Temperatur °C.	Absorptionscoëfficient					
	N_2 in		H_2 in		O_2 in	
	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol
0	0,02035	0,1263	0,01930	0,06925	0,04114	0,2840
5	1794	1244	1930	6853	3628	2840
10	1607	1228	1930	6786	3250	2840
15	1478	1214	1930	6725	2989	2840
20	1403	1204	1930	6668	2838	2840

[1]) Winkelmann's Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 673.

In zwei Fällen bleibt die Absorption im ganzen Temperaturintervall gleich, für Wasserstoff in Wasser und für Sauerstoff in Alkohol. Gleiches gilt für Kohlenoxyd in Alkohol und wird wohl auch noch in manchen anderen Fällen stattfinden [1]). Wo eine Abnahme erfolgt verlangsamt sie sich mit wachsender Temperatur, denn setzt man

$$\beta = A + Bt + Ct^2,$$

so ist B stets negativ und C stets positiv. Ob man hieraus schliessen darf, dass die Absorption nur bis zu einer bestimmten Temperatur abnimmt und dann zunimmt, ist zweifelhaft; das Absorptionsminimum würde eintreten bei $t = -\frac{B}{2C}$, z. B. für Stickstoff in Wasser schon bei 25°, und für ähnlich relativ niedrige Temperaturen in vielen anderen Fällen.

Nach Herrn Tadeusz Estreicher [2]) soll das in der That für die Absorption von Helium stattfinden. Die Löslichkeit nimmt bei diesem Element bis zu einem Minimum, welches bei etwa $t = 25^0$ stattfindet, ab und wächst dann bis 50° sicher an; freilich nur sehr langsam, denn sie ist bei 50° nur so gross, wie etwa bei 14°. Bohr und Bock [3]) haben ein ähnliches Verhalten für Wasserstoff gefunden, woselbst das Minimum sich bei 60° etwa befindet. Immerhin scheint es doch nicht so sicher festgestellt zu sein, dass nicht Zweifel möglich sind. Findet ein solches Minimum thatsächlich statt, so wird die Lösungscurve bei weiter steigender Temperatur noch einmal wenden müssen. Nach Sims ist für Absorption von schwefliger Säure im Wasser

Temperatur:										
8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48 °C.
Absorbirte Menge:										
58,7	49,6	42,2	36,4	32,3	28,9	25,7	22,8	20,4	18,4	16,4

Die Volumina nehmen immer weniger ab, aber wie weit, lässt sich nicht sagen. Eine zweigliedrige Formel benutzt Herr Wroblewski für den Gang der Absorption, nämlich

$$B = 1{,}9561 - 0{,}02665\,t \text{ für Stickoxyd,}$$

$$B = 1{,}2779 - 0{,}01576\,t \text{ für Kohlensäure,}$$

beides im Temperaturintervall 5° bis 20°. Für die Absorption von Kohlensäure in Pfaffenhut-Holzkohle ist nach Chappuis

---

[1]) Hinsichtlich der Genauigkeit der Zahlen ist Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 618 zu vergleichen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 31, S. 184.

[3]) Wiedem. Ann., Bd. 44, S. 318.

$t =$	0	15	37	46	56	63	73	83 °C.
$B =$	77	62	44	38	31	27	23	19.

Die Abnahme geht zuletzt fast proportional der steigenden Temperatur. So ist also alles noch recht unsicher und von einer analytischen Darstellung noch keine Rede [1]).

Im Uebrigen hängt alles ab von der Natur der absorbirenden und der absorbirten Substanz. So absorbirt Wasser bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur von Ammoniakgas das 730fache seines eigenen Volumens, dagegen von Stickstoff kaum $^1/_{70}$, von Wasserstoff etwa $^1/_{50}$, von Kohlensäure $^1/_1$, von schwefliger Säure das 44fache u. s. f. Andererseits löst sich Grubengas in Alkohol im zehnfachen Betrage wie in Wasser, schweflige Säure in mehr als dreifachem u. s. f. Es scheint, dass, wenn eine Flüssigkeit von einem Gase mehr absorbirt als eine andere Flüssigkeit, sie ihr in Bezug auf alle Gase überlegen ist, und dass ein Gas, welches sich in einer Flüssigkeit leichter löst als ein anderes, es in allen Flüssigkeiten thut. Leichtes Absorbiren und leichte Absorbirbarkeit wäre also eine besondere Eigenschaft der Substanzen. Doch giebt es Ausnahmen.

Bei festen Körpern kommt ausser der Substanz auch noch die äussere Beschaffenheit in Frage; das sogenannte Platinmohr (Platinpulver) kann das 250fache seines Volumens Sauerstoff absorbiren, wovon beim consistenten Platin keine Rede ist. Auch handelt es sich bei gepulverten Substanzen, wie schon bemerkt, nicht sowohl um Absorption als vielmehr um oberflächliche Adsorption. Indessen absorbirt consistentes Palladium bis zum 1000fachen seines Volumens an Wasserstoff, und auch Eisen vermag von diesem Gase ziemlich viel wirklich aufzunehmen.

Wenn mehrere Gase absorbirt werden, so sollen, entsprechend dem Henry'schen Gesetz, die absoluten Massen im Verhältniss der Partialdrucke stehen. Material zur hinreichenden Beurtheilung dieses Dalton'schen Gesetzes scheint nicht vorhanden zu sein.

Die Absorption in Flüssigkeiten, welche schon Lösungen sind, ist manchmal geringer als in den reinen Flüssigkeiten. So soll reines Wasser von 0° fast doppelt so viel Ammoniak absorbiren, als wenn es 25 Proc. Kali enthält, und dieses Verhältniss soll sich bei allen Temperaturen (bis 25°) wieder finden. Umgekehrt wird die Absorptionsfähigkeit gesteigert, wenn im Wasser salpetersaurer Kalk gelöst ist, und zwar um so mehr, je mehr solcher Kalk sich in Lösung befindet. Die folgende Zusammenstellung zeigt beides:

---

[1]) Vergl. auch Bohr in Wiedem. Ann., Bd. 62 (1897), S. 644 ff. und Bd. 68, S. 501.

t °C.	Wasser	B Wasser + 11,25 Proc. Kali	Wasser + 25,25 Proc. Kali
0	90,00	72,00	49,59
8	72,75	57,00	37,49
16	59,75	46,00	28,72
24	49,50	37,25	21,90

	Wasser	Wasser + 28,4 Proc. salpetersaurer Kalk	Wasser + 59,0 Proc. salpetersaurer Kalk
0	90,00	96,25	104,50
8	72,75	78,50	84,75
16	59,75	65,00	70,50

Indessen spielen bei derartigen Absorptionen auch chemische Umsetzungen zwischen den Gasen und den gelösten Stoffen mit. Lösungen, welche Stoffe enthalten, die mit dem Gase keine chemische Veränderung eingehen, werden nur durch ihre Gegenwart auf die Absorption (verringernd) wirken, für sie wird also das Henry'sche Gesetz, innerhalb der diesem Gesetze überhaupt gesteckten Grenzen, Geltung haben. Wenn jedoch die gelösten Substanzen mit dem Gase chemische Verbindungen bilden, so wird ein Theil des absorbirten Gases hierzu verwendet und es wird im Allgemeinen mehr Gas absorbirt werden müssen, als dem Lösungsmittel entspricht, wobei zugleich auch Abweichung vom Henry'schen Gesetz stattfinden kann. Ostwald[1]) führt aus den Untersuchungen von Ssetschenow folgende Reihe von Natronsalzen an:

Natriumcarbonat, $Na_2 CO_3$	Natriumoxalat, $Na_2 C_2 O_4$
Borax, $Na_2 B_4 O_7$	Natriumlactat, $Na C_3 H_5 O_3$
Dinatriumphosphat, $Na_2 HPO_4$	Natriumnitrat, $Na NO_3$
Natriumacetat, $Na C_2 H_3 O_2$	Chlornatrium, $Na Cl$
Natriumcitrat, $Na_3 C_6 H_5 O_7$	Natriumsulfat, $Na_2 SO_4$

Die links stehenden Natriumsalze, in Wasser gelöst, vermehren die Absorptionsfähigkeit der Kohlensäure, wie der schon angeführte salpetersaure Kalk es für Ammoniak thut, indem sie Kohlensäure binden, und müssen sie aus diesem Grunde proportional ihrer Menge vermehren. Die rechts stehenden sind indifferent für Kohlensäure, sie

[1]) Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 629.

verringern durch ihre Anwesenheit die Absorption, stören jedoch die Gesetze der Absorption nicht. Natriumoxalat vermittelt den Uebergang von der einen Gruppe der Natriumsalze zur anderen. Für chemisch auf das Gas nicht einwirkende Salzlösungen soll der Absorptionscoëfficient mit dem Salzgehalt durch die Formel verbunden sein [1])

$$\beta = \beta_0 e^{-\lambda x}.$$

x bedeutet den Salzgehalt, β_0 den Werth von β für die reine Flüssigkeit. Für $x = \infty$ wäre $\beta = 0$. Die Formel ist ganz plausibel, soll jedoch die Ergebnisse unmittelbarer Beobachtungen nicht vollständig darstellen.

Bemerkenswerth sind noch folgende Ermittelungen: Lösungen, welche äquivalente Mengen chemisch ähnlicher Salze enthalten, weisen nahezu gleiche Absorptionscoëfficienten auf. Bei äquivalenten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem Metall und verschiedenem Säureradical oder gleichem Radical und verschiedenem Metall folgen die Absorptionscoëfficienten unabhängig vom Metall bezw. dem Radical.

Auch die Zumischung von Flüssigkeit anderer Art bringt Veränderungen in der Absorptionsfähigkeit hervor. Das auffallendste Beispiel hierfür bieten die Mischungen von Alkohol und Wasser. Alkohol hat eine stärkere Absorptionsfähigkeit als Wasser, die Zumischung von Alkohol zu Wasser verringert aber die Absorptionsfähigkeit des Wassers zunächst. Späterhin nimmt sie selbstverständlich wieder zu, da sie zuletzt gleich der Absorptionsfähigkeit des Alkohols werden muss. Das Minimum der Absorptionsfähigkeit soll einem Gemisch von etwa 30 Proc. Alkohol zukommen. Ein ähnliches Verhältniss findet statt, wenn Schwefelsäure zu Wasser gemischt wird. Rein haben beide fast gleiche Absorptionsfähigkeit, gemischt jedoch zunächst eine geringere, als einer dieser Flüssigkeiten zukommt; das Minimum liegt bei der, bald noch zu erwähnenden Mischung, $H_2SO_4H_2O$.

Wir gehen zu den Mischungen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten über. Flüssigkeiten können sich wie Gase in allen Verhältnissen mit einander mischen, oder nur in bestimmten Verhältnissen, oder überhaupt nicht. Beispiele sind: für den ersten Fall Wasser und Alkohol, Wasser und Schwefelsäure, für den zweiten Wasser und Aether, für den dritten Wasser und Quecksilber. Zu dem letzteren Fall bemerkt Herr Ostwald [2]), dass er nur in sehr wenigen Combinationen zutreffen dürfte. Denn da alle Gase sich in Flüssigkeiten lösen, werden es auch alle Dämpfe thun. Also wird jede Flüssigkeit jeden Dampf absorbiren, auch den derjenigen Flüssigkeit, mit welcher sie sich anscheinend nicht mischt. „Eine Lösung des Dampfes aber wäre von einer Lösung der Flüssigkeit selbst nicht zu

---

[1]) Stöchiometrie, S. 632.
[2]) Ebend., 1891, S. 635.

unterscheiden." Das letztere bezieht sich wohl nur auf gewisse Eigenschaften der Lösung, denn Herr Ostwald scheint ein gelöstes Gas innerhalb der Flüssigkeit nicht als Flüssigkeit zu betrachten. „Die absorbirten Gastheilchen bilden ebensowohl einen Bestandtheil der Flüssigkeit, wie die Molekeln dieser selbst, das absorbirte Gas ist aber nicht eine Flüssigkeit innerhalb des Lösungsmittels [1])." Und ich wüsste nicht, was man diesem entgegensetzen könnte. Der dritte Fall besteht vielleicht nur für die Mischung von Quecksilber mit anderen Flüssigkeiten unter normalen Verhältnissen.

Ueber Mischungen der ersten Art ist an dieser Stelle nichts zu sagen. Mischungen der zweiten Art hängen davon ab, welche Flüssigkeit man mit der anderen mischt. Wasser soll Aether im Verhältniss von 100 zu 9,5 lösen, aber Aether Wasser unter gewöhnlichen Umständen überhaupt nicht. Alkohol löst Schwefelkohlenstoff im Verhältniss von 100 zu 40, Schwefelkohlenstoff Alkohol nur im Verhältniss von 100 zu 7. Ferner [2]) „nimmt die Löslichkeit von Amylalkohol in Wasser mit wachsender Temperatur ab, die von Wasser in Amylalkohol dagegen zu", wobei eine Grenztemperatur vorhanden sein soll, oberhalb deren die gegenseitige Löslichkeit nach gleichem Gesetze sich ändert. Ueberhaupt ist die Löslichkeit von Flüssigkeiten in einander eine Function der Temperatur. Phenol löst sich mit wachsender Temperatur mehr und mehr in Wasser, oberhalb 80° C. ist es mit diesem in allen Verhältnissen mischbar, ähnlich verhalten sich Isobutylalkohol, Kresol, Anilin bei Temperaturen zwischen 115° und 125° (s. u.).

Für Flüssigkeiten, welche sich mit einander in allen Verhältnissen mischen, ist es gleichgültig, welche von ihnen das Lösungsmittel und welche das Gelöste ist. Für Flüssigkeiten, die es nicht thun, stellen wir die Löslichkeit der Componente B in A als Function der Temperatur graphisch dar, ebenso die der Componente A in B. Verschmelzen diese beiden Curven für gewisse Temperaturen vollständig mit einander, so werden sich die Flüssigkeiten für diese Temperaturen in allen Verhältnissen mischen. Schneiden sie sich nur in einem Punkte oder in mehreren Punkten, so wird vollständige Mischbarkeit nur für eine Temperatur oder für einzelne Temperaturen stattfinden. Kommen die Curven überhaupt nicht zusammen, so findet auch niemals vollständige Mischbarkeit statt.

Folgende Zahlen nach Alexejew [3]) stellen die Verhältnisse für Mischungen von Anilin, Phenol und Benzoësäure in Wasser dar:

---

[1]) l. c., S. 624.
[2]) Abascheff und Alexejew bei Ostwald, l. c., S. 638.
[3]) Wiedem. Ann., Bd. 28, S. 305 ff.

Anilin		Phenol		Benzoësäure	
Procent-gehalt	Sättigungs-temperatur ° C.	Procent-gehalt	Sättigungs-temperatur ° C.	Procent-gehalt	Sättigungs-temperatur ° C.
3,11	16	7,12	1	3,04	64
3,58	55	10,02	45	4,12	79,5
5,25	77	15,31	60	8,28	102
14,11	142	26,15	67	12,20	109
21,01	156	28,55	67	25,01	115,5
36,87	164,5	36,7	67	35,98	115,5
74,06	157,5	48,86	65	49,44	114
84,03	137	61,15	53	61,77	107
93,96	68	71,97	20	69 40	99,5
94,57	39	—	—	78,80	81
95,02	25	—	—	—	—
95,42	8	—	—	—	—

Die Zahlen über dem mittleren Strich gehören der Löslichkeit für die betreffende Temperatur in Wasser je nach der Temperatur, die Zahlen unter diesem Strich geben die Löslichkeiten von Wasser in diesen Substanzen je nach der Temperatur. Zusammen stellen sie also je zwei Löslichkeitscurven dar, die bei Anilin in der Nähe von 165° oder 170°, bei Phenol in der von 67° oder 70°, bei Benzoësäure in der von 115° oder 120° verschmelzen, so dass in diesen Temperaturen Mischbarkeit in allen Verhältnissen stattfände. Die geringe Aenderung der Temperatur in der Umgebung der Grenztemperatur bei starker Aenderung der Löslichkeit thut dar, dass es sich hier in der That um ein Verschmelzen der Löslichkeitscurven, die ja auch Gleichgewichtscurven sind, handelt, nicht bloss um ein Durchschneiden. Der normale Verlauf scheint dabei zu sein, dass nach Ueberschreitung der Grenze die Temperatur wieder fällt. Es kommen jedoch auch Ausnahmen vor. Bei Lösungen von Di- und Triäthylamin in Wasser steigt die Temperatur nach Ueberschreitung der Grenze noch weiter. So beträgt bei Diäthylamin für die Lölichkeit 45,42 die Temperatur 134,5° und für die 62,35 nicht weniger, sondern mehr, 154°. Diese schwer zu deutende Thatsache war schon Guthrie bekannt und ist von Alexejew bestätigt worden [1]).

Van der Waals glaubt, dass ein Zusammentreffen und Verschmelzen der beiden Löslichkeitscurven immer stattfinden wird, wenn nur der Druck tief genug ist, unter dem die Lösung bewirkt

[1]) Siehe jedoch V. Rothmund in Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 26, S. 459 ff., der zu ganz anderen Ergebnissen gelangt ist.

wird. Er beruft sich auf folgende Versuche [1]). Nimmt man ein Gemenge von 9 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft, so ist dieses zunächst homogen. Bei 25° hat dieses Gemenge seine kritische Temperatur. Der kritische Druck ist 77,5 Atm. Es ist noch homogen. Erniedrigt man die Temperatur auf 23,5°, wobei der Druck auf 73 Atm. fällt, so findet eine Trennung in zwei Theile statt, das Gemenge wird also inhomogen. Steigert man aber nun den Druck bis 95 Atm., so wird das Gemenge wieder homogen. Entsprechend fand er das Wiedereintreten der Homogenität

bei:	23,5	20,4	19,2	2	°C.
unter dem Druck:	95	103	106	145	Atm.,

nachdem vorher Inhomogenität bestand. Van der Waals führt auch Versuche von Cailletet an mit einem Gemisch von 5 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft. Das Wiedereintreten der Homogenität fand statt

bei:	5,5	10	13	18	19	°C.
unter dem Druck:	132	124	120	113	110	Atm.

Der Druck nimmt mit fallender Temperatur zu. Er ist der Ansicht, dass letzteres Verhältniss nicht beliebig fortdauert, sondern dass der Druck bei einer gewissen Temperatur ein Maximum erreicht und dann mit weiter fallender Temperatur abnimmt. Die obigen Zahlen freilich sprechen nicht sehr dafür. Der genannte Forscher denkt sich nun den Vorgang etwa in folgender Weise verlaufen. CO_2 und Luft sei das Gemenge, erst bilden beide ein homogenes Gasgemisch, bei gewissem Druck und gewisser Temperatur zertheilt sich das Gemisch in zwei Theile, von denen der eine vorwiegend Kohlensäure, der andere vorwiegend Luft enthält. Steigert man den Druck, so löst sich mehr und mehr Kohlensäure in dem lufthaltigen Bestandtheil und mehr und mehr Luft in dem kohlensäurehaltigen, bis zuletzt jeder von beiden Bestandtheilen gleichviel Kohlensäure und Luft besitzt und das Ganze ein homogenes Gemisch giebt (vergl. auch S. 554). Er stellt den Satz auf:

„Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt.“ Manchmal wird man sehr hohe Drucke, manchmal sehr niedrige Temperaturen anwenden müssen. Herr van der Waals scheint diese Ansicht später selbst etwas eingeschränkt zu haben, und bisher ist auch ein bestimmter Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit von Flüssigkeiten in einander nicht nachgewiesen.

Ob der Vorgang beim Mischen von Flüssigkeiten ein rein physikalischer ist, oder auch mit chemischen Bindungen verläuft, ist in vielen Fällen noch nicht entschieden. Mendelejeff giebt an, dass

---

[1]) Die Continuität u. s. f., 1899, Theil I, S. 153.

das Mischen von Schwefelsäure mit Wasser unter Bildung von Hydraten geschieht [1]). Man kennt nämlich sicher zwei Hydrate des Schwefeltrioxyds, nämlich die gewöhnliche Schwefelsäure H_2SO_4 und die hydratisirte Schwefelsäure $H_2SO_4H_2O$ (84,48 Proc. normales Hydrat und 15,52 Proc. Wasser). Da nun zwei solche Hydrate vorhanden sind, die sich beide ganz wie beständige Körper verhalten, da ferner ein Hydrat $H_2SO_4SO_3$, die Pyroschwefelsäure, existirt und alle diese Hydrate bei hoher Temperatur sich in SO_3 und H_2O zersetzen, so, schliesst Mendelejeff, „muss von SO_3 bis zu H_2O eine ununterbrochene Reihe von homogenen Körpern vorhanden sein, welche im flüssigen Zustande als Lösungen erscheinen werden". Die Existenz bestimmter Hydrate in der Reihe der Lösungen glaubt er an der Aenderung von Eigenschaften erkennen zu sollen. So nimmt der wahre Ausdehnungscoëfficient der Lösungen von H_2SO_4 bis zu einer Lösung $H_2SO_4H_2O$ ständig zu, von dieser Lösung ab jedoch nimmt er ab. Die Lösung $H_2SO_4H_2O$ hat sich also als besonderer Körper, als Hydrat, geltend gemacht (vergl. auch S. 460). In ähnlicher Weise wird auf ein weiteres Hydrat $H_2SO_4 2H_2O$ geschlossen, welches freilich nicht, wie die beiden vorgenannten Hydrate, im festen Zustande bekannt ist [2]). Und wiederum in gleicher Schlussweise würde sich ergeben, dass auch bei dem Mischen von Alkohol mit Wasser Hydratisirungen stattfinden, und zwar nach den Formeln $C_2H_6O + 6H_2O$ und $C_2H_6O + 3H_2O$; das erstere Hydrat würde einer Alkoholmischung von etwa 30, das zweite einer solchen von etwa 45 Gewichtsprocent entsprechen [3]).

Mischungen von festen Körpern und Flüssigkeiten werden besonders als Lösungen bezeichnet. Fast alle festen Körper lösen sich in der einen oder der anderen Flüssigkeit, namentlich Wasser löst fast alle Substanzen, selbst Metalle. Man hat die löslichen Körper in zwei Classen zu theilen, je nachdem sie sich gegen das Lösungsmittel indifferent verhalten oder Veränderungen erfahren. Die Veränderungen können darin bestehen, dass die Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz sich chemisch binden, wie Zink sich in Schwefelsäure lösen und dabei Zinksulfat bilden kann. Die Flüssigkeit enthält dann eben nicht mehr den betreffenden Stoff in Lösung, sondern eine chemische Verbindung desselben. Die zweite Veränderung besteht in einer Zertheilung der Molekeln des betreffenden Stoffes ohne chemische Anlagerung an andere Molekeln, also in einer Dissociirung. Diese Dissociirung kann so vor sich gehen, dass die Molekeln in indifferente Theile gespalten werden oder in ihre Ionen, sie ist im letzteren

---

[1]) Grundlagen der Chemie, 1891, S. 921 ff.

[2]) Sogar noch auf so wasserreiche Hydrate wie $H_2SO_4 6H_2O$ oder gar $H_2SO_4 150H_2O$.

[3]) Dupré, Phil. Trans., 1869, S. 591 ff.

Falle eine Ionisirung der Molekeln. Lösung unter gänzlicher Indifferenz des Lösungsmittels gegen die gelöste Substanz kann daran erkannt werden, dass die Zahl der in der Lösung enthaltenen Molekeln ebenso gross ist, wie die Zahl der von der Substanz abgelösten Molekeln. Lösungen dissociirbarer Stoffe enthalten dagegen mehr Molekeln, als von der Substanz abgelöst sind, jedoch selbstverständlich von kleinerem Gewicht. Ob Lösung jemals ganz und gar ohne Dissociirung vor sich geht, ist nicht sicher, ebenso wenig wie, ob Lösungen bestehen, in denen alle Molekeln der gelösten Substanz dissociirt sind. Man kann also im Allgemeinen nur nach dem Grade der Dissociirung urtheilen. Dieser Grad der Dissociirung hängt aber ab von der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, sodann auch von äusseren Umständen, Temperatur und Druck, und endlich auch von der Zahl bereits gelöster Molekeln, also von der Concentration.

Hinsichtlich des Einflusses der Natur des Lösungsmittels ist es bekannt, dass namentlich Wasser die Neigung hat, auf die gelösten Stoffe dissociirend zu wirken. Herr Brühl[1]), der über „die Rolle der Medien im Lösungsvorgange“ eine ausgedehnte Untersuchung angestellt hat, spricht zunächst die Vermuthung aus, dass überhaupt alle Lösungsmittel, welche einen Grundstoff enthalten, der polyvalent ist, auch gute Ionisatoren sind, sich also wie Wasser verhalten. Im Wasser ist es der Sauerstoff, der als potentiell tetravalent die Dissociirung einleiten und erhalten soll, indem er in Verbindung mit H_2 noch chemische Affinität frei hat. Im verflüssigten Ammoniak, der „eine enorme dissociirende Kraft besitzt“, spielt der darin fünfwerthige Stickstoff die gleiche Rolle, wie im Wasser der Sauerstoff. Aehnlich soll das Arsen im Arsentrichlorür als Ionisator wirken. Indessen tritt die ionisirende Wirkung nicht in allen Fällen ein, denn nun kommt auch die Natur des gelösten Stoffes in Betracht. Wie an anderer Stelle hervorzuheben sein wird, erkennt man die ionisirende Wirkung daran, dass die Lösung den Strom elektrolytisch leitet. Nun zeigt sich, dass beispielsweise $SnCl_4$, $SbCl_3$, $HgCl_2$, in $AsCl_3$ gelöst, nicht leiteten, die Stoffe wurden also in $AsCl_3$ nicht ionisirt (oder wenigstens nicht in ausreichendem Maasse ionisirt), wohl aber ist dieses der Fall bei anderen Substanzen. Das Lösungsmittel verhält sich verschieden je nach der Natur des zu lösenden Stoffes. Es kommt vor, dass verschiedene Stoffe in einem Lösungsmittel sich fast gleich verhalten, wie Fe_2Cl_3 und $SbCl_3$ in Methylalkohol, in einem anderen aber ganz verschieden, wie die gleichen Salze in Aceton.

Die Verhältnisse liegen also sehr complicirt und ein absolutes Maass für die ionisirende Kraft eines Lösungsmittels giebt es nicht, da diese Kraft ganz verschieden sein kann für verschiedene Substanzen und für gleiche Gruppen nicht einmal Proportionalität hin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 30, S. 1 ff.

sichtlich verschiedener Lösungsmittel vorhanden ist, selbst wenn man von den ausserdem noch störend eingreifenden chemischen Einwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz absieht. In letzterer Beziehung kommt es nicht einmal auf Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz an, sondern es sollen auch intramolekulare Umlagerungen in der gelösten Substanz stattfinden, wodurch diese, ohne ihre chemische Zusammensetzung zu ändern, in eine andere Form übergeht. So hat Herr Brühl gefunden, dass manche Stoffe in Lösungen in Formen erscheinen, in Formen sich umwandeln, die sie ausserhalb der Lösung nur unter bestimmten Bedingungen annehmen.

Er führt als Beispiel einen ungesättigten Alkohol an von der Form $R_2C{=}CROH$, der durch Erwärmen sich in die Form $R_2CH{-}CR{=}O$ umlagert, dieses aber in Lösungen auch ohne Erwärmen thut. Die Auseinanderziehung der Molekeln durch das Lösungsmittel würde hier wie die durch Erwärmen stattfindende wirken. Geprüft hat Herr Brühl seine Ansicht durch Untersuchung der optischen Verhältnisse einer solchen Substanz in ihren beiden Formen und in der Lösung. Zeichnet man die Form, welche frei existirt, durch α, die andere, die durch Umlagerung entsteht, durch β aus, so waren die Molekularrefractionen für die Strahlen H_α, Na und betrug die Molekulardispersion für die Strahlen H_γ und H_α, Grössen, die durch $\mathfrak{R}_\alpha$, $\mathfrak{R}_{Na}$, $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ bezeichnet werden:

für homogenes α-mesityloxyoxalsaures Aethyl	56,20	57,11	7,31,
„ „ β-mesityloxyoxalsaures Aethyl	50,04	50,35	1,09.

Die Unterschiede betragen 6,16; 6,76; 6,22. Löste man nun die α-Substanz in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Bromnaphtalin, so blieben die optischen Constanten selbst nach dreimonatlichem Stehen der Lösung fast unverändert. Ward aber Aethylalkohol oder Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt, so fielen die optischen Constanten allmählich und näherten sich sehr stark denen der β-Substanz. Nach 80 Tagen waren die Unterschiede fast auf ein Drittel ihres Werthes gesunken. Es trat also in diesen Lösungsmitteln eine Umlagerung der α-Form in die β-Form ein.

Wie dem aber auch sei, es wird sich wenig dagegen einwenden lassen, wenn man bei der Lösung folgende Wirkungen des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz und dieser gelösten Substanz auf das Lösungsmittel annimmt:

1. Auseinanderziehen der Molekeln zu grösseren Abständen,
2. Dissociirung, bezw. Ionisirung der Molekeln,
3. Innere Umlagerung der Atome in den Molekeln,
4. Chemische Umsetzung zwischen Lösungsmittel und gelöster [illegible]

Alle vier Wirkungen können neben einander hergehen und keine braucht die ganzen Substanzen zu betreffen. Sie können sich auch in ganz verschiedenen Zeitabschnitten abspielen.

Im Allgemeinen lösen sich in einander besonders leicht Substanzen, welche chemisch analog sind. So in Wasser Hydroxylverbindungen, selbst solcher Stoffe, die für sich in Wasser nicht löslich sind, wobei die Löslichkeit um so grösser wird, je mehr der Kohlenstoffgehalt gegenüber dem übrigen Theile zurücktritt. $C_6 H_6$, Benzol, ist in Wasser nicht löslich, wohl aber schon $C_6 H(OH)$, Phenol, noch mehr $C_6 H_4 (OH)_2$, Hydrochinon, und zuletzt $C_6 H_3 (OH)_3$ in beinahe allen Verhältnissen. Alkohol löst vornehmlich die ihm analogen anderen Alkohole, und Essigsäure die organischen Säuren. Ebenso Benzol die Kohlenwasserstoffe. Andererseits ist Aethylalkohol mit Wasser in allen Verhältnissen löslich, ebenso Methyl- und Propylalkohol; nicht mehr so stark Butylalkohol, wenig noch Amylalkohol und gar nicht mehr Hexylalkohol. Dieses weist den Einfluss steigenden Kohlenstoffgehaltes nach. Die hier angeführten Beispiele betreffen sämmtlich indifferente Stoffe, die also in der Lösung keine Aenderungen, namentlich keine Dissociationen erfahren. Für solche Stoffe sollen nach Carnelley und A. Thomsen noch die Regeln gelten, dass die Löslichkeit der Isomeren proportional geht deren Schmelztemperatur, die leichtest schmelzenden sind die leichtest löslichen; gleiches soll bei isomeren Säuren auch für ihre Salze stattfinden. Die Reihe der Löslichkeiten isomerer Verbindungen soll auch von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sein. Sie führen als Beispiel an, dass das Löslichkeitsverhältniss zwischen *m*- und *p*-Nitroanilin in 13 verschiedenen Lösungsmitteln nur zwischen 1,15 und 1,48 schwankte. Endlich soll in homologen Reihen die Löslichkeit der Verbindungen mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen gering, die der Verbindungen mit unpaarer Anzahl gross sein. Regeln über die Löslichkeit der Elektrolyte haben sich, trotz vielfacher Versuche dazu, nicht aufstellen lassen. Man weiss nur, dass in dieser Hinsicht die grössten Unterschiede bestehen.

Auf die Löslichkeit von Einfluss sind vor allem Druck und Temperatur. Die Lösung ist nämlich ein Vorgang ganz analog dem der Verdampfung flüssiger oder der Verflüchtigung fester Substanzen oder dem Schmelzen fester Substanzen. Ein fester Körper für sich verdunstet, indem Molekeln von seiner Oberfläche in den Raum über ihm hineingestossen werden. Der Dampfdruck ist constant, sobald ebenso viele Molekeln von ihm fortfliegen, als aus dem Dampf zu ihm zurückgelangen. Gleiches findet nun auch statt, wenn der Körper nicht an einen freien oder an einen mit einem Gas angefüllten Raum stösst, sondern an eine Flüssigkeit. Theilchen von seiner Oberfläche werden in diese Flüssigkeit gestossen, ebenso Theilchen aus der Flüssigkeit in

seine Substanz. Zugleich kehren in die Flüssigkeit gestossene Theilchen der festen Substanz zu dieser und in den festen Körper gestossene Theilchen der Flüssigkeit in letztere zurück. Gleichgewicht, also Aufhören des Lösungsvorganges, tritt ein, sobald zum festen Körper so viele feste und flüssige Molekeln fliegen, als von ihm feste und flüssige Molekeln fortgestossen werden. Das Gleichgewicht ist ein dynamisches und entspricht ganz dem bei Verdampfung und Verdunstung. Den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Löslichkeit können wir hiernach thermodynamisch verfolgen (S. 503 ff.). Doch führe ich hier zunächst einige experimentelle Ergebnisse an. Die Löslichkeit von Chlornatrium in Wasser nimmt mit wachsendem Druck zu, ebenso die von Kaliumsulfat; dagegen nimmt sie ab für Natriumsulfat. Mit wachsender Temperatur nimmt die Löslichkeit in der Regel zu. Wir haben:

Druck	Temperatur					
	0°	9°	15°	20°	25°	30°
	Löslichkeit					
	Chlornatrium					
1	35,59	35,72	35,70	35,78	35,81	36,01
20	35,79	35,84	35,84	35,82	35,95	36,10
40	35,95	—	35,87	—	—	—
	Kaliumsulfat					
1	7,31	—	10,19	—	—	—
20	7,68	—	10,43	—	—	—
30	7,69	—	—	—	—	—
	Natriumsulfat					
1	4,60	—	12,76	—	—	—
20	4,74	—	11,88	—	—	—
30	—	—	11,77	—	—	—
40	—	—	11,53	—	—	—

Die Löslichkeitszahlen geben die jeweilige Salzmenge in 100 Thln. Wasser. Der Einfluss des Druckes wird geringer mit wachsender Temperatur. Das Umgekehrte findet ebenfalls statt. Für die Abhängigkeit von der Temperatur führe ich die Verhältnisse bei der Lösung von Rohrzucker in Wasser an [1]). Es ist

bei	0	5	10	15	20	25	30	35	40	°C.
die Löslichkeit:	64,7	65,0	65,5	66,0	66,5	67,2	68,0	68,8	69,8	Proc.

bei	45	50	55	60	65	°C.
die Löslichkeit:	70,8	71,8	72,8	74,0	75,0	Proc.

[1]) Plato, Wissenschaftliche Abhandlungen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, Heft II (1900), S. 38 ff.

Herr A. Herzfeld stellt diese Löslichkeit y dar durch eine Formel

$$y = 64{,}1835 + 0{,}134\,77\,t^2 + 0{,}000\,530\,7\,t^2.$$

Die Löslichkeit wächst also, wie auch die vorgeführten Zahlen andeuten, stärker an als die Temperatur. Indessen giebt es auch Fälle, in denen die Löslichkeit mit wachsender Temperatur abnimmt, und andererseits kommt es vor, dass sie erst zunimmt und dann wieder abnimmt. Letzteres findet z. B. statt bei einer grossen Zahl von Sulfaten, so bei $CuSO_4$, wo bis 130° etwa die Löslichkeit anwächst und dann wieder fällt; bei $MnSO_4$ beginnt das Fallen bereits bei 55°. Vielfach ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur eine sehr complicirte, wie bei Calciumsulfat. Herr Nordenskiöld[1]) setzte für diejenigen Fälle, in denen die Löslichkeit mit wachsender Temperatur anwächst, und zwar stärker als die Temperatur steigt, die Löslichkeit proportional der schon gelösten Menge und dem Temperaturanstieg, also

$$dy = b\,y\,dt,$$

woraus folgt $\log y = a + bt$. Diese Formel wird noch erweitert zu

$$\log y = a + bt + ct^2$$

und hat sich als sehr brauchbar erwiesen. a und c hat Nordenskiöld stets negativ, b stets positiv gefunden. Die beobachteten Werthe von y stimmen im Allgemeinen mit den berechneten Werthen gut überein. Aber die Ausgangsformel ist mir nicht recht verständlich, man sollte eine Hypothese erwarten, dass die Löslichkeit mit wachsendem Gehalt an gelöster Substanz abnimmt, nicht zunimmt.

Mit dem Ansteigen der Löslichkeit mit wachsender Temperatur in Zusammenhang steht, dass man Lösungen auch zu übersättigen vermag. So kann man im obigen Falle eine Lösung von 75 Proc. Zuckergehalt, die also erst bei 65° C. herzustellen wäre, nachdem sie erlangt ist, noch bei 15° flüssig erhalten[2]). Uebersättigte Lösungen entsprechen unterkühlten Flüssigkeiten, sie werden also auch wie diese durch Hinzufügung einer festen Phase in den festen Zustand (s. u.) gebracht. Die Aufhebung der Uebersättigung kann rasch oder auch sehr langsam vor sich gehen, letzteres z. B. bei Eisenchloridhydrat. Manche Lösungen sind leicht zu übersättigen, andere schwer. Ausser der schon erwähnten Zuckerlösung können wir zu den ersteren noch rechnen Lösungen von Glaubersalz, Alaun, Magnesiumsulfat u. a. Schwer zu übersättigen sind Lösungen von Kaliumnitrat und Salmiak.

Wird die Uebersättigung aufgehoben, so scheidet sich allmählich so viel gelöster Stoff aus, bis eine den Umständen entsprechende Lösung erzielt ist. Nicht immer scheidet sich dabei der Stoff in gleicher Zusammensetzung aus, wie er gelöst wurde, z. B. krystallisirt

[1]) Pogg. Ann., Bd. 136, S. 309.
[2]) Plato, l. c., S. 39.

aus übersättigter wässeriger Glaubersalzlösung nicht $Na_2SO_4 + 10H_2O$ aus, sondern $Na_2SO_4 + 7H_2O$, es findet also in der Lösung ein Verlust an Natriumsulfat und eine Anreicherung an Wasser statt. Auch kommt es darauf an, in welcher Weise die Uebersättigung aufgehoben wird. Je nach Benutzung des einen oder anderen die Uebersättigung aufhaltenden festen Stoffes kann sich eine oder eine andere Substanz ausscheiden, z. B. aus Lösungen traubensauren Natron-Ammoniaks rechts oder links drehendes weinsaures Salz, aus Lösungen von Nickelsulfat ein oder ein anderes Hydrat[1]).

Eine Lösung kann auch mehrere Stoffe gelöst enthalten, wofür ein classisches Beispiel das Wasser der Meere und Seen ist. Das des Todten Meeres z. B. weist auf die Chlorverbindungen von Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Mangan, Eisen, Aluminium, ferner Bromverbindungen, Ammoniak, schwefelsauren Kalk, Kieselsäure u. s. f. Meist stören sich die verschiedenen Stoffe in ihrer Löslichkeit. Manche Stoffe verdrängen sich gegenseitig aus wässerigen Lösungen, so nach Rüdorff KNO_3 und NH_4NO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4 und $CuSO_4$ u. s. f. In anderen Fällen löst sich einer oder der andere Stoff, oder lösen sich sogar beide Stoffe weniger, als der Löslichkeit der einzelnen Stoffe entspricht, so $NaNO_3$ und NH_4NO_3, wo $NaNO_3$ sich weniger, NH_4NO_3 sich stärker löst, ferner NH_4Cl und NH_4NO_3, wo beide sich weniger lösen als sie es einzeln thun.

Hier spielt hauptsächlich das chemische Verhältniss der gelösten Stoffe zu einander und zur Lösung des einen oder anderen Stoffes eine Rolle. Ganz indifferente Stoffe werden sich zusammen in der Lösung nicht anders verhalten, als sie es einzeln thun. Können aber z. B. zwei Stoffe ein Doppelsalz bilden, und tritt diese Doppelsalzbildung thatsächlich ein, so enthält die Lösung eben auch das Doppelsalz, oder es scheidet sich das Doppelsalz aus, und dann erscheint die Lösung mit Bezug auf das eine oder andere Salz ärmer, als ob ein Salz durch das andere verdrängt worden wäre. Wir haben einen solchen Fall, der noch durch Bildung von Mischkrystallen complicirt war, schon betrachtet (S. 340). Ostwald führt einen Versuch an, aus dem erhellt, dass die „Verdrängung" von Stoffen durch solche Doppelsalzbildung nicht bis zur wirklichen vollständigen Ausfällung dieser Stoffe geht[2]). Es wurde eine gesättigte Kupfersulfatlösung hergestellt. Indem man Ammoniumsulfat nach und nach hinzufügte, wurde die Lösung durch Ausscheiden eines Doppelsalzes immer ärmer an Kupfer. Als jedoch der Ausfall an Kupfer eine bestimmte Höhe erreicht hatte, brachte weiteres Ammoniumsulfat keine Aenderung mehr hervor. Die Doppelsalzbildung kann beide Stoffe ganz aufzehren oder jeden Stoff nur zum

---

[1]) Ostwald, l. c., S. 1038.
[2]) Ostwald, l. c., S. 1078.

Theil; sind die Stoffe A, B und bedeutet (AB) das Doppelsalz, so können wir also folgende Fälle haben:

A, B in Lösung, (AB) fest,
A, B, (AB) in Lösung, (AB) fest,
A, B, (AB) in Lösung,
(AB) in Lösung.

Ausserdem kann noch eines der A, B in der Lösung verschwinden. Alle diese Fälle sind beobachtet und richten sich ganz nach den Mengenverhältnissen und den übrigen Umständen [1]).

Die Löslichkeit von Salzen ist auch beeinflusst durch die Gegenwart ihrer Säuren, Salzsäure z. B fällt aus einer Lösung des Baryumchlorids soviel von diesem Stoff aus, als ihrem Chlorgehalt entspricht, und tritt an dessen Stelle, so dass die Summe der Aequivalente von Chlorid und Salzsäure constant bleibt. Gleiches gilt für Salpetersäure in Bezug auf salpetersaure Salze. Doch gilt der Satz in beiden Fällen nur annähernd, und für Kaliumnitrat und Salpetersäure zum Beispiel gar nicht.

Endlich ist zu bemerken, dass Substanzen aus Lösungen ausfallen, wenn zu den Lösungen Flüssigkeiten hinzugefügt werden, in denen sie sich gar nicht oder nur schwer lösen, z. B. Bleiverbindungen aus Schwefelsäure, wenn Wasser hinzugefügt wird. So sinkt die Löslichkeit des Wassers für KCl, $NaCl$ und eine grosse Reihe anderer Substanzen, wenn es mit Alkohol gemischt wird. 80 proc. Branntwein löst kaum $^1/_{50}$ von derjenigen Menge KCl auf, welche Wasser für sich aufzulösen vermag; von $MnSO_4$, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und wovon Wasser mehr als die Hälfte seines Volumens aufzunehmen vermag, sogar überhaupt nichts. Die Abnahme der Löslichkeit ist, wie man sieht, viel grösser als die Abnahme an Wassergehalt.

Der gleiche Stoff kann sich in Flüssigkeiten lösen, die selbst sich mit einander nicht mischen. Schüttelt man zwei solche Flüssigkeiten, von denen eine einen Stoff gelöst enthält, so vertheilt sich dieser in beiden nach bestimmtem Verhältniss. Dieses Verhältniss, für gleiche Volumina beider Flüssigkeiten gerechnet, heisst Theilungscoëffcient. Bernsteinsäure in Wasser gelöst und mit Aether geschüttelt, vertheilte sich zwischen Wasser und Aether. Maass man die Mengen Barytwasser, welche alsdann zur Neutralisirung der Säure in der Wasser- und der Aetherlösung erforderlich war, so standen diese immer im Verhältniss von 6 zu 1; 6 wäre also der Theilungscoëfficent für diesen Fall. Indessen hängt dieser Coëfficient von der Temperatur ab und von der Concentration. War die Menge Bernsteinsäure in 100 ccm Wasser 5,59 g. so betrug sie nach der Durchschüttelung im Wasser 4,86,

---

[1]) Vergl. auch Rüdorff in Wiedem. Ann., Bd. 25, S. 626 ff.

im Aether 0,73, der Theilungscoëfficient war also 6,6. Wenn jedoch im Wasser nur 0,286 g gelöst waren, kam nach der Durchschüttelung auf Wasser 0,24, auf Aether 0,046, der Theilungscoëfficient findet sich also zu 5,2. Er nimmt hier ab mit fallender Concentration. In anderen Fällen nimmt er zu mit steigender Verdünnung, so für Oxalsäure, Aepfelsäure, Essigsäure u. s. f. In verdünnten Lösungen mehrerer Stoffe sollen die Theilungscoëfficienten so sein, als ob jeder Stoff für sich allein vorhanden wäre [1]). Der Theilungscoëfficient kann unter Umständen so gross sein, dass einer Lösung der ganze gelöste Stoff durch ein anderes Lösungsmittel entzogen zu werden vermag; so Alkaloide einer wässerigen Lösung durch Schütteln mit Chloroform; Jod und Brom, gleichfalls einer wässerigen Lösung, durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff u. s. f. Herr Ostwald schliesst noch, dass der Theilungscoëfficient „eines in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gelösten Gases gleich dem Verhältniss der Absorptionscoëfficienten des Gases in den beiden Flüssigkeiten ist“.

Amalgame verhalten sich wesentlich wie andere Lösungen.

Die letzten Mischungen oder Lösungen, die hier zu betrachten wären, sind die festen, die auch als Legirungen bezeichnet werden. Ueber diese ist nicht viel bekannt. Bei den Legirungen in den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten betrachtet Herr Benedicks [2]) die grössere oder geringere Löslichkeit der verschiedenen dem Eisen zugefügten Stoffe, wie Kohlenstoff, Wolfram, Chrom, als für die Härte bestimmend. Er setzt nach anderen Forschern die Härte von Substanzen überhaupt als proportional dem Verhältniss der Dichte zum Atomgewicht, welches Verhältniss als Atomconcentration bezeichnet wird. So hat Kalium mit einer Atomconcentration von 0,023 nur eine Härte von 0,023, dagegen Mangan mit einer Atomconcentration von 0,146 eine Härte von ebenfalls 0,146.

Die obige Annahme entspricht der Avogadro'schen Regel, wonach der Druck eines Gases proportional der Molekelzahl wächst. Die Härte wird also einem Drucke äquivalent gesetzt. Dieser Druck nun soll sich wie der osmotische Druck in flüssigen Lösungen vermehren, sowie ein fester Stoff eine in ihm lösliche Substanz aufnimmt, und es wird einfach als Regel aufgestellt, dass die Härte der festen Lösungen (Legirungen) mit Zunahme des osmotischen Druckes wächst.

Nicht alle Legirungen sind physikalische Mischungen, manche müssen als chemische Verbindungen aufgefasst werden, wie $ZnSb_2$, Zn_4Ag, Zn_2Cu, $SnAg_4$, $SnCu_3$ und wohl auch einige Legirungen des Eisens mit Kohle [3]). Dieses hat man in ähnlicher Weise geschlossen, wie bei den flüssigen Lösungen auf Hydrate u. s. f. (S. 442). Die

[1]) Berthelot bei Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 809 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 36, S. 529 ff.

[3]) Literatur bei Herschkowitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 27, S. 123 ff.

Legirungen von Metallen wenigstens entstehen, indem ein homogenes flüssiges Gemisch von Metallen sich bis zum Erstarren abkühlt, falls nicht beim Erstarren Trennen der Metalle stattfindet. Das Gleichgewicht der flüssigen Lösung setzt sich also dann in den festen Zustand fort. Doch sind selbstverständlich auch Uebergänge möglich, indem das Gleichgewicht nur für bestimmte Mengenverhältnisse bewahrt bleibt. Es kann dann beim Erstarren ein Gemenge der Metalle zugleich mit einer Legirung entstehen. Der Uebergang aus dem flüssigen Zustande in den festen ist also entscheidend, hierüber ist aber von vornherein nichts auszusagen, wenngleich jetzt festzustehen scheint, dass auch hier die Lehren der Thermodynamik Anwendung zu finden haben, worauf später zurückzukommen ist (S. 579).

75. Zustandsgleichung und Concentration.

Es bestehe ein Gemisch oder eine Lösung aus zwei Bestandtheilen, die den betreffenden Raum beide völlig gleichartig ausfüllen. Es sind damit Dissociationen zunächst ausgeschlossen, da dann mindestens drei Bestandtheile in Frage kommen. Wir gehen wieder vom Virialprincip aus und betrachten das innere Virial. Dieses ist nach den Angaben auf Seite 45 des ersten Bandes dieses Werkes:

$$1)\qquad V_i = -\frac{1}{2}\sum(X_i x + Y_i y + Z_i z).$$

Der Ausdruck zerfällt zunächst in zwei Theile für jeden der beiden Bestandtheile; jeder dieser Theile giebt abermals zwei Theile nach den Kräften, die der Bestandtheil auf sich selbst ausübt oder vom anderen Bestandtheil erfährt. Hiernach haben wir

$$2)\qquad \begin{aligned} V_i = &-\frac{1}{2}\sum{}'\left(X_i^{11} x' + Y_i^{11} y' + Z_i^{11} z'\right) \\ &-\frac{1}{2}\sum{}'\left(X_i^{12} x' + Y_i^{12} y' + Z_i^{12} z'\right) \\ &-\frac{1}{2}\sum{}''\left(X_i^{22} x'' + Y_i^{22} y'' + Z_i^{22} z''\right) \\ &-\frac{1}{2}\sum{}''\left(X_i^{21} x'' + Y_i^{21} y'' + Z_i^{21} z''\right). \end{aligned}$$

X_i^{11}, Y_i^{11}, Z_i^{11} sind die Componenten der Kraftwirkung der Molekeln des ersten Bestandtheils auf einander, ebenso X_i^{22}, Y_i^{22}, Z_i^{22} die der Molekeln des zweiten Bestandtheils auf einander, X_i^{12}, Y_i^{12}, Z_i^{12} bedeuten die Componenten der Kraftwirkung der Molekeln des zweiten Bestandtheils auf

Diese Darstellung der Capillaritätscoëfficienten rührt, wenn auch nicht vollständig in dieser Form, von Poisson her [1]), sie ist später allgemein angenommen worden, auch von van der Waals [2]). Es war aber Poisson bereits bekannt, dass sie nicht immer genügt, der Erfahrung über die Capillarität von Mischungen zu entsprechen, worüber im nächsten Abschnitt.

Die Grösse A entspricht dem Stossvirial. In der einfachsten Gestalt war der Ausdruck für einen einheitlichen Körper $A = -\frac{b\vartheta\overline{\Theta}m}{v}$ und es bedeutete darin $\overline{\Theta}$ ein Achtel von dem Volumen der Wirkungssphären aller Molekeln (Bd. I, S. 377) und m die Masse einer Molekel. Wenn zwei Bestandtheile vorhanden sind, geschehen die Stösse zwischen Molekeln gleicher Art und zwischen Molekeln ungleicher Art. A besteht alsdann aus drei Theilen, die dem Obigen entsprechend zunächst mit A^{11}, A^{22}, A^{12} bezeichnet werden können.

Indem die Grössen N, m, α, $\overline{u^2}$ für die beiden Bestandtheile ausgezeichnet werden durch die Indices 1, 2, wird zunächst nach Formel 13_2), Seite 61 des ersten Bandes, unter Fortlassung des Gliedes, welches von der Deformation der Molekeln beim Zusammenstoss herrührt, und indem $N_1 + N_2 = N$ gesetzt wird:

$$A^{11} = -\frac{8\pi}{3vN} m_1 \alpha_1^3 N_1^2 \overline{u_1^2}, \quad A_{22} = -\frac{8\pi}{3vN} m_2 \alpha_2^3 N_2^2 \overline{u_2^2}.$$

A^{12} erhalten wir in gleicher Rechnung wie A^{11}, A^{22}, wenn in Gleichung 10_f), Seite 60 des ersten Bandes, nach bekannten Lehren statt $m\,U'$ gesetzt wird $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U'$ und statt α ein Mittelwerth $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$. Hiernach wird, wie Herr Lorentz bewiesen hat [3])

$$A^{12} = -\frac{8\pi}{3v} 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{N_1 N_2}{N} (\overline{u_1^2} + \overline{u_2^2}) \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3.$$

Zusammen haben wir

$$6_1) \qquad A = -\frac{8\pi}{3vN}\Big[N_1^2\alpha_1^3(m_1\overline{u_1^2}) + N_2^2\alpha_2^3(m_2\overline{u_2^2})$$
$$+ 2N_1N_2\left(\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2}\right)^3\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}(m_1\overline{u_1^2}) + \frac{m_1}{m_1+m_2}(m_2\overline{u_2^2})\right)\Big].$$

Wir nehmen jetzt an, dass $m_1\overline{u_1^2}$ und $m_2\overline{u_2^2}$ beide proportional sind der absoluten Temperatur, setzen also

---

[1]) Nouvelle Théorie de l'action capillaire.

[2]) Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (1900), 2. Theil, S. 3.

[3]) Wiedem. Ann., Bd. 12, S. 133 ff.

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{u_1^2} = R_1 \vartheta, \quad \frac{1}{2} m_2 \overline{u_2^2} = R_2 \vartheta$$

und bekommen so

$$6_2)\quad A = -2 \frac{8\pi\vartheta}{3vN}\left[R_1 N_1^2 \alpha_1^3 + R_2 N_2^2 \alpha_2^3 + 2 N_1 N_2 \left(\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2}\right)^3 \left(R_1 \frac{m_2}{m_1+m_2} + R_2 \frac{m_1}{m_1+m_2}\right)\right].$$

Darf man, wie bei idealen Gasen, allgemein

$$R_1 = R_2$$

ansetzen, so wird einfacher

$$6_3)\quad A = -2 \frac{8\pi}{3vN} R_1 \vartheta \left[N_1^2 \alpha_1^3 + N_2^2 \alpha_2^3 + 2 N_1 N_2 \left(\frac{\alpha_1+\alpha_2}{2}\right)^3\right].$$

Das ist die von Herrn Lorentz und nunmehr auch von Herrn van der Waals angenommene Darstellung für den Fall eines binären Gemisches oder einer binären Lösung. Setzen wir noch

$$N_1 N_2 = \overline{N}^2, \quad \frac{\alpha_1+\alpha_2}{2} = \alpha',$$

so wäre hiernach, indem mit $A(p, q)$ der Werth des Stossvirials für eine Molekelzahl p und einen Radius q bezeichnet wird,

$$6_4)\quad A = A(N_1, \alpha_1) + A(N_2, \alpha_2) + 2 A(\overline{N}, \alpha').$$

$\overline{N}$ ist das geometrische Mittel der N, α' das arithmetische der α. Dabei ist noch zu beachten, dass die α die Radien der Stosssphären der Molekeln bedeuten. Sie sind gleich den Radien dieser Molekeln selbst, falls die Molekeln sich beim Zusammenstossen wirklich berühren. Berühren sich die Molekeln nicht, so geben α diejenigen Abstände der Mittelpunkte der Molekeln, bei denen diese auf einander stossartige Wirkungen ausüben. Setzen wir hiernach

$$N_1 \frac{4}{3}\pi\alpha_1^3 = \overline{\Theta}_1, \quad N_2 \frac{4}{3}\pi\alpha_2^3 = \overline{\Theta}_2, \quad \overline{N}\frac{4}{3}\pi\alpha'^3 = \overline{\Theta}',$$

woselbst also die $\overline{\Theta}$ die Volumina der Stosssphären der Molekeln der beiden Bestandtheile angeben und $\overline{\Theta}'$ eine entsprechende Bedeutung für einen Bestandtheil von der Molekelzahl $\overline{N}$ und dem Stossradius α' hat, so wird auch

$$6_5)\quad A = -\frac{4 R_1 \vartheta}{vN}\left(N_1 \overline{\Theta}_1 + N_2 \overline{\Theta}_2 + 2 \overline{N}\,\overline{\Theta}'\right),$$

als wenn drei Molekelgattungen mit gleicher lebendiger Kraft, jede nur in sich, Zusammenstösse erlitten.

Sind die im ersten Bande, Seite 377, 378 angestellten Betrachtungen auch hier zulässig, so hätte man hiernach weiter

$$6_6)\quad A = -(D_7)_1 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - (D_7)_2 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}} - 2(D_7)' \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}.$$

k_1, k_2 wären die Verhältnisse der beiden specifischen Wärmen für die beiden Bestandtheile in dem Zustande, in dem sie sich in der Lösung befinden, k' wäre eine Art Mittelwerth zwischen den k_1, k_2. Die D sind proportional den N.

Die linke Seite der Zustandsgleichung giebt $\frac{1}{2N}(N_1 m_1 \overline{u_1^2} + N_2 m_2 \overline{u_2^2})$, also auch den Werth $\frac{1}{N}(N_1 R_1 + N_2 R_2)\vartheta$ oder für $R_1 = R_2$, den $R_1 \vartheta$.

Ich setze jetzt

$$\frac{N_1}{N} = c_1, \quad \frac{N_2}{N} = c_2, \quad \frac{\bar{N}}{N} = \bar{c}$$

$$2\,\frac{8\pi}{3} R_1 \alpha_1^3 = b_1,\ 2\,\frac{8\pi}{3} R_2 \alpha_2^3 = b_2,\ 2\,\frac{8\pi}{3} R_1 \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^3 = b_{12},$$

und erhalte für die Zustandsgleichung

$$7_1)\quad R_1\vartheta = \frac{3}{2}\Big\{pv + [\varrho_1^2(K') + 2\varrho_1\varrho_2(K^0) + \varrho_2^2(K'')]v - \frac{1}{2}[\varrho_1^2(H') + 2\varrho_1\varrho_2(H^0) + \varrho_2^2(H'')]S\Big\} - \frac{\vartheta}{v}(b_1 c_1^2 + b_2 c_2^2 + 2b_{12}c_1c_2).$$

Die c sind die Concentrationen der beiden Bestandtheile.

Hierin können wir noch, indem mit ϱ die Dichte der ganzen Mischung bezw. Lösung bezeichnet wird,

$$8)\quad \varrho_1 = c_1\varrho = \frac{c_1}{v}, \quad \varrho_2 = c_2\varrho = \frac{c_2}{v}$$

setzen. Ist noch

$$9)\quad \begin{cases} (K') = a_1, & (K'') = a_2, & (K^0) = a_{12} \\ (H') = h_1, & (H'') = h_2, & (H^0) = h_{12}, \end{cases}$$

so wird

$$7_2)\quad R_1\vartheta = \frac{3}{2}\Big[pv + \frac{1}{v}(a_1c_1^2 + a_2c_2^2 + 2a_{12}c_1c_2) - \frac{1}{2v^2}(h_1c_1^2 + h_2c_2^2 + 2h_{12}c_1c_2)S\Big] - \frac{\vartheta}{v}(b_1c_1^2 + b_2c_2^2 + 2b_{12}c_1c_2).$$

Drucken gemischt, zusammen eine Ausdehnung erfuhren. Es war, wenn auf 4 Vol. Kohlendioxyd 3 Vol. Stickstoff genommen wurden [1]),

beim Druck . .	50	60	70	80	Atm.
die Ausdehnung .	9	12	29	39	Proc.

Sie wuchs also mit zunehmendem Druck und war recht erheblich.

Herr F. Braun [2]) hat eine eingehendere Untersuchung über diese Verhältnisse angestellt. Er findet, dass, wenn man zwei Gase mischt, ihr gemeinschaftlicher Druck, welcher die Summe ihrer Partialdrucke sein sollte, bald verkleinert, bald vergrössert erscheint. Seine Berechnungsweise stützt sich auf folgende Betrachtung. Mischt man zwei gleiche Volumina zweier Gase, so dehnen sie sich beide aus. Ihr Gesammtdruck sollte ungeändert bleiben, wenn sie dabei das doppelte Volumen einnehmen. Indem sich aber jedes von ihnen auf das doppelte Volumen dehnt, erleidet sein Druck eine Abnahme nicht um die Hälfte, sondern um etwas mehr, etwas weniger, weil es vielleicht dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze nicht gehorcht. Diese Abweichung sei für das eine Gas δ_a, für das andere δ_b. Nun kann noch der Gesammtdruck deshalb von der Summe der Einzeldrucke abweichen, weil die Gase eben gemischt sind, zwischen ihnen also Wirkungen stattfinden. Ist diese Abweichung δ_{ab}, so beträgt die ganze beobachtete Abweichung gegen den theoretischen Druck $\delta_a + \delta_b + \delta_{ab}$. Herr Braun giebt nun nach Untersuchungen von Regnault und Fuchs für die δ_a, δ_b und nach seinen eigenen Beobachtungen für $\delta_a + \delta + \delta_{ab}$ für die vier Gase SO_2, CO_2, Luft, H_2, die er mit 1, 2, 3, 4 bezeichnet, die Zusammenstellung

Gas	δ_a, δ_b	$\delta_a + \delta_b + \delta_{ab}$
1	$\delta_1 = + 5{,}5$	$\delta_{12} = + 1{,}15$
2	$\delta_2 = + 0{,}93$	$\delta_{14} = + 3{,}94$
3	$\delta_3 = - 0{,}22$	$\delta_{24} = + 0{,}97$
4	$\delta_4 = 0$	$\delta_{23} = + 0{,}35$
		$\delta_{34} = 0$

woraus folgt

Mischung	SO_2/CO_2,	$\delta = - 5{,}28$	mm
„	SO_2/H_2,	$\delta = - 1{,}56$	„
„	CO_2/Luft,	$\delta = - 0{,}36$	„
„	CO_2/H_2,	$\delta = + 0{,}04$	„
„	H_2/Luft,	$\delta = + 0{,}22$	„

[1]) Ostwald, Stöchiometrie, 1891, S. 608.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 943 ff.

Die Dichte der Flüssigkeit nahm, je nach der Natur des Gases und der Flüssigkeit, ab oder zu, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

Flüssigkeit	Dichte	Absorbirtes Gas: Kohlensäure	Absorbirtes Gas: Luft	Absorbirtes Gas: Wasserstoff
		Dichteänderung (+ Zunahme, — Abnahme)		
Chloroform	1,51706	— 0,00088	— 0,00182	— 0,00234
Nitrobenzol	1,22283	— 0,00008	—	—
Wasser	0,99987	+ 0,00067	— 0,00014	— 0,00097
Benzol	0,90008	+ 0,00017	— 0,00065	— 0,00144
Methylalkohol	0,81002	+ 0,00048	— 0,00034	— 0,00118
Aethylalkohol	0,80715	+ 0,00048	— 0,00035	— 0,00114
Aether	0,73631	+ 0,00050	— 0,00038	— 0,00126

Ostwald[1]) hat darauf hingewiesen, dass die von Ångström festgestellte Volumenvermehrung proportional geht der Constante b der van der Waals'schen Zustandsgleichung des betreffenden absorbirten Gases, also wächst mit wachsender Grösse der Volumina der Molekeln. Daraus, in Verbindung mit der Kleinheit der Volumenänderung, schliesst er, „dass die Compression durch die Absorption dermaassen gewaltig ist, dass das Volumen des absorbirten Gases fast vollständig auf das Volumen seiner Molekeln selbst reducirt ist". Diese Behauptung bedarf wohl einer gewissen Einschränkung. Denn da die Gasmolekeln sich zwischen die Flüssigkeitsmolekeln schieben, und zwar gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit, so würde sie zur Folge haben, dass entweder die Flüssigkeitsmolekeln sich gleichfalls fast berühren, oder dass sie ausserordentlich viel kleiner sind, als die Gasmolekeln. Beides wird man nicht gern zugestehen, und letzteres wäre für die Brauchbarkeit der van der Waals'schen Gleichung, in der doch die Grösse b eine Constante sein soll, sehr ungünstig, denn die Flüssigkeitsmolekeln gehen aus den Gasmolekeln hervor. Auch die Thatsache von Molekularassociationen bei Verflüssigung dürfte damit schwer zu vereinbaren sein. Uebrigens ist die Verdichtung, welche die Gase bei der Absorption erfahren und die also zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{500}$ ihres Anfangsvolumens beträgt, nicht grösser, als sie auch durch Druckvermehrung erzielt werden kann; für Kohlensäure z. B. würde bei 20^0 ein Druck von 300 bis 400 Atmosphären genügen, diese Verdichtung zu erzielen.

[1]) Stöchiometrie, 1891, S. 634.

Ostwald macht noch darauf aufmerksam, dass Lösungen von Halogenwasserstoffen und noch anderen Gasen in Wasser bei Verdünnung mit Wasser eine Volumencontraction aufweisen, woraus folgt, dass die Volumenzunahme bei der Absorption von Gasen nicht proportional der absorbirenden Gasmenge sein wird, sondern rascher als diese wachsen muss.

Wenn Flüssigkeiten sich mischen, entstehen gleichfalls Concentrationsänderungen. Eines der bekanntesten Beispiele bietet die Mischung von Wasser und Aethylalkohol. Hierbei findet eine Contraction statt, welche bis zu 3,6 Proc. des ursprünglichen Volumens der beiden Flüssigkeiten geht. Gleiches findet statt beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser, worüber ich aus Versuchen, die in der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission ausgeführt sind, folgende Zahlen anzugeben vermag: Wenn man zu 1000 ccm Wasser hinzufügt a ccm H_2SO_4 vom specif. Gewicht 1,84, so erhält man nicht 1000 $+ a$ ccm, sondern $1000 + a - b$ Schwefelsäurelösung, und es ist

a	b	a	b
9	3	623	101
55	16	768	116
107	30	943	132
165	42	1163	150
231	54	1448	172
307	65	1837	199
397	77	2411	232
501	88	3418	277
		6581	339

Die Schwefelsäure ist noch in anderer Hinsicht interessant. Da sie dichter ist als Wasser, sollte man vermuthen, dass, wenn man sie zu Wasser mehr und mehr hinzufügt, die Dichte der Lösung stetig bis zum Betrage, den die Säure selbst hat, zunimmt. Das ist bekanntlich nicht der Fall; die Dichte wächst bis zu einem gewissen Procentgehalt der Lösung an, wo sie noch grösser ist, als für reine Schwefelsäure und nimmt dann bei weiter wachsendem Gehalt wieder ab. Das Maximum der Dichte mit 1,84135 bei + 15° C. gehört zum Procentgehalt 97,25, während reine Schwefelsäure bei gleicher Temperatur eine Dichte von 1,83570 hat. Aus den specifischen Gewichten der Lösungen hätte man also auf eine höhere Dichte der Schwefelsäure geschlossen, als letzterer thatsächlich zukommt.

Eine Volumenvergrösserung ist durch Bussy und Buignet[1]) bei dem Mischen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und ebenso für

[1]) Ann. de chimie et de physique 1865, Tom. 4, p. 21 ff.

Chloroform und Schwefelkohlenstoff festgestellt worden. Sie war für die beiden ersten Flüssigkeiten grösser als für die beiden anderen, nämlich:

Mischungsverhältniss in Aequivalenten		Volumenvergrösserung in Proc.
Schwefelkohlenstoff	Alkohol	
1	3	0,6
1	2	0,66
1	1½	0,82
1	1	0,91
1¼	1	1,04
1½	1	0,8
2	1	0,75
3	1	0,71
4	1	0,66
5	1	0,58
6	1	0,57

1 Aeq. Schwefelkohlenstoff ist zu 38,00 g, 1 Aeq. Alkohol zu 46,00 g gerechnet. Die Dilatation nimmt zu mit wachsendem Gehalt an Alkohol und besteht für eine Lösung sowohl von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, wie von Alkohol in Schwefelkohlenstoff. Beim Mischen nahezu gleicher Mengen ist die Dilatation am grössten.

Ueber die Dichtigkeit von Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten liegen eine grosse Zahl von Untersuchungen vor[1]). Die Lösung von Salzen ist in der Regel mit einer relativen Verdichtung (Contraction) verbunden. Doch giebt es auch Fälle, in denen der Lösung eine relative Abnahme der Dichte (Dilatation) folgt. Lösungen von Salmiak und Ammoniaksalzen gehören hierher. Nach den Untersuchungen von H. Schiff und U. Monsacchi war z. B. für Lösungen von Ammoniumnitrat in Wasser[2]):

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Ebenso findet eine Ausdehnung statt, wenn die Lösung geschieht in Salpetersäure. Sie betrug in einer Salpetersäure von 14,15 Proc. NHO_3, wenn 42 Proc. Ammoniumnitrat genommen wurden, auf 100 Vol. 2,893, und bei 19 Proc. 0,851, in beiden Fällen also noch mehr als für die wässerige Lösung. So auch in Salpeterlösung und in einer Salmiaklösung. Dehnung trat auch ein für wässerige Lösungen von Ammo-

[1]) Eine sehr reichhaltige Zusammenstellung bietet z. B. G. Th. Gerlach in Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 21, S. 271.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 21, S. 277 ff. und Bd. 24, S. 513 ff.

Procentgehalt	Volumen von 100 g		Dilatation und Contraction	
	der Lösung	der Bestandthle.	absolute	procentische
40	84,373	83,950	+ 0,423	+ 0,500
28	88,805	88,799	+ 0,006	+ 0,006
20	91,841	92,033	— 0,192	— 0,209
14	94,198	94,457	— 0,259	— 0,274
10	95,814	96,075	— 0,261	— 0,272
7	97,056	97,287	— 0,231	— 0,237
5	97,898	98,095	— 0,197	— 0,201
3,5	98,553	98,698	— 0,145	— 0,147

noch Folgendes. Es wurde die Dichte verschiedener Lösungen bei 19° bestimmt und in der Form dargestellt:

$$\varrho = 1 + 0{,}005\,131\,x + 0{,}000\,015\,28\,x^2,$$

wo x den Procentgehalt der Lösung bedeutet. Für $x = 100$ erhält man hieraus $\varrho = 1{,}6659$. Das wäre also die Dichte des Salzes selbst. Das feste Salz zeigt aber als Dichte 1,743. Deshalb wird das in der Lösung enthaltene Salz auch dann noch als flüssig bezeichnet und mit dem geschmolzenen Salze verglichen, wenn es allein vorhanden ist. In der That soll das geschmolzene Salz eine Dichte von etwa 1,65 haben. Ein ähnliches Verhältniss findet statt bei Zucker. Aus den Dichten der Lösungen in Wasser, untersucht bis zu Lösungen von 75 Proc. Zuckergehalt extrapolirt, fand man[1]) für eine Lösung nur von Rohrzucker bei 15° die Dichte 1,5549. Die Dichte des festen krystallinischen Zuckers bei gleicher Temperatur ist dagegen 1,5886, also grösser. Die Dichte des geschmolzenen Zuckers zu ermitteln, bot sehr grosse Schwierigkeit, weil der Zucker sich caramelisirt. Eine grosse Menge von Bestimmungen ergab 1,4667, bei etwa 145°, also sehr viel weniger, als selbst die Dichte des Lösungszuckers beträgt. Die Zahl ist selbst dann noch sehr viel kleiner, wenn man sie auf 15° reducirt, sie giebt dann immer noch höchstens 1,5077. Bei Zucker wird sich also nicht behaupten lassen, dass er in der Lösung flüssigem Zucker entspricht, er steht vielmehr dem festen Zucker viel näher als dem flüssigen, und das ist sehr auffallend, da er doch im flüssigen Zustande als amorph anzusehen ist, während der feste Zucker krystallinisch war.

Andere Substanzen verhalten sich wie das Natriumhyposulfit; festes Ammoniumnitrat z. B. hat die Dichte 1,7, aus der Lösung in Wasser berechnet ergiebt sich dagegen (freilich in starker Extrapolation) 1,4 und davon nicht sehr abweichend fand Poincaré für das geschmolzene Salz 1,36.

[1]) Plato, l. c. 66.

Ueberhaupt jedoch scheint die Dichte einer festen Substanz, aus ihren Lösungen berechnet, kleiner auszufallen, als der festen Substanz an sich zukommt, und zwar nicht bloss im Falle einer durch die Lösung eintretenden Dehnung, sondern auch bei Contraction.

Uebrigens betreffen die Fälle, die hier mitgetheilt sind, Salze, welche sich meist in der Lösung zum Theil dissociiren, jedoch ohne dabei in Ionen zu zerfallen, die Ammoniaksalze würden sich in Säure und Ammoniak zertheilen.

Herr Charpy[1]) entnimmt aus seinen und anderen Untersuchungen, dass, wenn man die Concentration durch die Zahl Molekeln der gelösten Substanz im Verhältniss zu der Zahl Molekeln der Lösung misst und die Contraction (bezw. Dilatation) als Function der so definirten Concentration darstellt, man besonders einfache Curven erhält, die sich für analoge Verbindungen nach der Grösse des Molekulargewichts ordnen. Das steht mit einer Regel von Valson[2]) im Zusammenhange. Vergleicht man nämlich Lösungen verschiedener Salze, die im Liter 1 g-Aeq. aufgelöst enthalten, so zeigt sich, dass die Unterschiede der specifischen Gewichte solcher Salzlösungen, welche zwei Metalle, verbunden mit derselben Säure, enthalten, immer gleichen Werth haben, welches auch die Säure sei, und ebenso dass der Unterschied bei je zwei Salzen derselben Säure mit irgend einem Metall gleichfalls unabhängig von dem Metall ist. Nach Bender[3]) ist überhaupt der Unterschied der Dichte zweier solcher Lösungen proportional der Zahl der Grammäquivalente. Die Dichte einer Salzlösung bestände hiernach aus zwei Theilen (Moduln), einem der durch das Metall, einem anderen, der durch die Säure bestimmt ist. Nach Bender sind diese Moduln für wässerige Lösungen bei 18°

für	NH_4	K	Na	Li	$^1/_2$ Ba	$^1/_2 S_2$
	0	296	235	72	739	522
für	$^1/_2$ Ca	$^1/_2$ Mg	$^1/_2$ Zn	$^1/_2$ Cd	$^1/_2$ Cu	$^1/_2$ Ag
	282	221	410	606	413	1069
für	Cl	Br	J	NO_3	$^1/_2 SO_4$	
	0	370	733	160	200.	

Die Vergleichslösungen sind Salmiaklösungen und die Zahlen sind mit 10^{-4} zu multipliciren. Eine Bromcalciumlösung mit 3 g-Aeq. im Liter Lösung hat also zur Dichte $\varrho' + 3\,(370 + 282)\,10^{-4}$, woselbst ϱ' die Dichte der entsprechenden Salmiaklösung ist. Letztere ist für die Aequivalentzahlen 1, 2, 3, 4 angegeben zu 1,0153, 1,0299, 1,0438, 1,0577. Wir haben die dritte Zahl für ϱ' zu nehmen und erhalten zuletzt $1{,}0438 + 0{,}1956 = 1{,}2394$. Unmittelbar gefunden wurde 1,2395.

[1]) Annales de chimie et de physique, Tom. 29, p. 43.
[2]) Ostwald, l. c., S. 784.
[3]) Wiedem. Ann., Bd. 20, S. 560.

Herr Heritsch[1]) stellt als Gleichung für die Contraction δ (Volumenveränderung für 100 g der Lösung) einer wässerigen Lösung als Function des Procentgehaltes (x g Substanz in 100 g der Lösung)

$$14)\qquad \delta = C\,(100 - x)\,x,$$

wo C eine bei gleich bleibender Temperatur sich gleich bleibende Grösse ist. Wie die Formel entstanden ist, lehrt schon ihr Anblick. Sie scheint bei Salzlösungen brauchbar zu sein, wie sich an 28 vom Genannten mitgetheilten Beispielen erweist. Ausnahmen finden sich für $LiCl$ und NH_4NO_3, woselbst das C mit wachsender Concentration wächst (allerdings sprungweise). Auch für Zuckerlösungen soll nach Wohl[2]) die obige Formel nicht gelten.

Nach der Formel würde das Maximum der Contraction in der Mitte bei $x = 50$ liegen. Das ist sicher nicht immer der Fall, z. B. nicht bei Schwefelsäuremischungen, wo das Maximum auf etwa 68 Proc. fällt[3]). Ebenso wenig bei Wasser-Alkoholmischungen, wo es bei etwa 40 Proc. sich befindet, und in vielen anderen Fällen.

Eine eigenartige Betrachtungs- und Darstellungsweise dieser Verhältnisse rührt von Grosshans[4]) her. Es sei eine Lösung gegeben, welche auf n Grammmolekeln des Lösungsmittels 1 Grammmol. einer gelösten Substanz enthält. Dividirt man $n + 1$ durch die Dichte der Lösung, so erhält man das Volumen derselben; wenn man davon das Volumen des Lösungsmittels abzieht, so bleibt eine Zahl übrig, welche nach Thomsen als „Rest" bezeichnet wird und als Molekularvolumen der gelösten Substanz im Lösungsmittel angesehen werden kann. So haben wir für Wasser, wofür eine Grammmolekel 18 g und für Kochsalz, dessen Grammmolekel 58,5 g ergiebt:

Zahl der Molekeln Wasser	Molekulargewicht der Lösung	Dichte bei 18° bez. auf Wasser von 18°	Molekularvolumen der Lösung	Rest
10	180 + 58,5 = 238,5	1,1872	200,9	20,9
20	360 + 58,5 = 418,5	1,1033	379,3	19,3
30	540 + 58,5 = 598,5	1,0718	558,4	18,4
50	900 + 58,5 = 958,5	1,0444	917,8	17,8
100	1800 + 58,5 = 1858,5	1,0234	1816,1	16,1
200	3600 + 58,5 = 3658,5	1,0118	3616,0	16,0

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 36, S. 115 ff.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1897, S. 455.
[3]) Pickering, Journ. of the chem. Soc. 1890, Tom. 57, p. 14.
[4]) Des dissolutions aqueuses, Berlin, Friedländer, 1888; vergl. auch Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 28, S. 290 ff.

Die nicht verzeichneten Volumina des Lösungmittels (Wasser) waren, wie sich von selbst versteht, 180, 360, 540 u. s. f.

Für eine Lösung von Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in Wasser, wofür die Grammmolekeln also 18 und 342 g betragen, war

für	$n =$	0	7	10	11	12	13
der Rest	$r =$	218,3	215,4	214,5	214,4	214,1	213,9
für	$n =$	20	30	50	100	200	
der Rest	$r =$	211,9	211,6	211,0	210,4	210,1	

Die Zahlen für den Rest nehmen mit wachsender Verdünnung ab, und zwar um so langsamer, je weiter die Verdünnung fortschreitet. Wir bezeichnen den Rest für unendliche Verdünnung als die eigentliche Restzahl.

Die beiden Grenzen sind also das Molekularvolumen der festen Substanz an sich (z. B. 218,3 für Zucker), bei der Verdünnung 0, und das Molekularvolumen der festen Substanz in der Lösung bei unendlicher Verdünnung; letzteres, weil dann die Lösung dieselbe Dichte hat wie das Lösungsmittel, bei der Subtraction des Volumens des Lösungsmittels vom Volumen der Lösung also das Volumen der gelösten Substanz in der Lösung übrig bleibt.

Von diesen Resten nun sind einige besondere Eigenschaften bekannt: Für analoge Salze mit gleichem Metall sind sie von der Säure, für solche mit gleicher Säure vom Metall unabhängig (vergl. S. 464). Ferner sind sie für Lösungen von Doppelsalzen gleich der Summe der Reste der einzelnen Salze, z. B. für $HgCl_2\,2NH_4Cl$ fand sich der Rest gegen 122, während $HgCl_2$ und NH_4Cl einzeln in Wasser die Reste 46,9 und 37,6 ergaben, woraus als Summe folgen würde 46,9 + 37,6 + 37,6 = 122,1, mit der beobachteten Zahl übereinstimmend.

Herr Grosshans hat nun noch eine andere Eigenschaft entdeckt, indem er die Restzahl mit der von ihm eingeführten Densitätszahl verband. Letztere ist die Summe der Atome, z. B. 3 für H_2O, 45 für $C_{12}H_{22}O_{11}$, $p + q + r$ für $C_pH_qO_r$ u. s. f. Er fand zunächst: Die Dichten ϱ, ϱ' zweier Körper sind unter sonst gleichen Umständen proportional den Densitätszahlen. Nennt man diese Densitätszahlen B, B', so wäre also

$$15)\qquad \frac{\varrho}{\varrho'} = \frac{B}{B'} \text{ oder auch } \frac{B}{\varrho} = \frac{B'}{\varrho'}.$$

Beziehen sich ϱ', B' auf Wasser, so haben wir für eine Lösung mit n Molekeln dieses Stoffes $B' = 3n$, also als Densitätszahl B'' einer wässerigen Lösung

$$16)\qquad B'' = 3n + B$$

und als Dichte einer solchen Lösung

17) $$\varrho'' = \frac{3n + B}{3n} = 1 + \frac{B}{3n}.$$

Diese Formel reicht nach Herrn Grosshans nicht immer, er hat sie darum mannigfach abgeändert. Lassen wir die Accente fort, indem wir eben unter ϱ die Dichte einer Lösung verstehen, so schreibt er in allgemeinerer Form

18) $$\varrho = 1 + \frac{\nu}{n + \lambda}.$$

ν und λ sind zwei Constanten. So findet er für Kochsalzlösungen aus den Dichten für $n = 10$ und $n = 200$, $\nu = 2{,}3938$, $\lambda = 2{,}7822$, und nun als Abweichungen der für $n = 20, 30, 50, 100$ beobachteten Dichten von den berechneten $+ 0{,}0017$, $+ 0{,}0012$, $+ 0{,}0009$, $- 0{,}0001$, Zahlen, die immerhin klein sind. Aehnlich ist die Uebereinstimmung für Lösungen von Zucker und anderen Substanzen. Bezeichnet man mit m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, mit r die Restzahl in unendlich verdünnter wässeriger Lösung, so ist nun eine von Herrn Grosshans gemachte Annahme für wässerige Lösungen

19) $$\nu = \frac{m - r}{18},$$

also

20) $$\varrho = 1 + \frac{\frac{m - r}{18}}{n + \lambda}.$$

Bei dieser Annahme soll dann

21) $$\lambda = \frac{r}{18}$$

sein.

Da ν sich aus der Dichte zweier Lösungen berechnen lässt, erhält man auch r, die kleinste Restzahl. Für Kochsalzlösung z. B. bekommt man aus $r = m - 18\nu$ mit dem obigen Werth von ν, weil $m = 58{,}5$ ist, für r die Zahl 15,43, während die kleinste beobachtete 16,0 betrug, aber noch nicht für unendliche Verdünnung galt. Ebenso hat man für Zucker r ber. $= 209{,}62$, r beob. $= 209{,}8$.

Eine andere Darstellung ist

22_1) $$\varrho = \frac{3n + B}{3(n + M)},$$

also, indem die Molekelzahl des Wassers um eine Grösse M vermehrt wird. Es folgt

22_2) $$\varrho = 1 + \frac{\frac{B}{3} - M}{n + M}.$$

Auch diese Formel wird noch erweitert zu

23) $$\varrho = \frac{3n + B\gamma}{3(n + M)} = 1 + \frac{\frac{B\gamma}{3} - M}{n + M}.$$

Das Interesse knüpft sich ausser an die Ermittelung des Restes als Molekularvolumen der gelösten Substanz in der Lösung bei unendlicher Verdünnung besonders an die der Densitätszahlen, weil diese auch für andere Eigenschaften der Substanzen von Wichtigkeit sein sollen. So wird für die absoluten Siedetemperaturen ϑ_s vieler Verbindungen nach der Formel $C_p H_q O_r$ die Beziehung angegeben:

$$\vartheta_s = 62{,}2\,\frac{m}{B}, \qquad B\,\frac{\vartheta_s}{m} = 62{,}2$$

und an Toluol, Anisol, Aether und neun anderen Substanzen bewahrheitet. Bei anderen Gruppen ändert sich die Constante. Sie soll gleich sein für die Aether $C_p H_{2p+2} O$ und die Ester $C_p H_{2p} O_2$ einerseits und die Alkohole und Fettsäuren andererseits, wenn der Alkohol $3\,CH_2$ mehr zählt als der Aether und die Säure $3\,CH_2$ mehr zählt als der Ester. Aehnliche Gesetzmässigkeiten sollen für die Schmelzpunkte bestehen, sodann für die Verdampfungswärme, Verbrennungswärme u. s. f., worüber auf die Originalabhandlung oder Gerlach's Referat zu verweisen ist.

Für manche Stoffe sind die Densitätszahlen unmittelbar bekannt, z. B. betragen sie für C, H, O je 1. Für andere wird man sie aus der Formel für ϱ genähert, zumal unter Berücksichtigung, dass sie ganze Zahlen sein müssen, berechnen können. So ist

24) $$\nu = \frac{B}{3} - M, \qquad \lambda = M,$$

also

25) $$B = 3(\lambda + \nu) = \frac{3m}{18} = \frac{m}{6}.$$

Für Kochsalz folgt $B = \frac{58{,}5}{6} = 9{,}75$, also 10. Thatsächlich soll freilich $B = 8$ sein. Herr Grosshans giebt folgende Densitätszahlen für die Elemente (siehe nebenstehende Tabelle I):

Lösungen gleicher Densitätszahl und gleicher Verdünnung (gleicher Molekelzahl Wasser) haben gleiche Dichte, sind isobar[1]). So haben die drei Substanzen $LiNO_3$, $NaCl$ und $NaCHO_2$ die Densitätszahlen $2 + 3 + 3$, $4 + 4$, $4 + 1 + 1 + 2$, also immer 8; die folgende Tabelle II zeigt, dass auch die Dichten bei gleicher Verdünnung nahezu gleich sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 18 (1901), S. 163.

Tabelle I.

Element	Densitätszahl	Element	Densitätszahl	Element	Densitätszahl
H	1	K	5	Cu	11
C	1	Mg	5	Zn	11
O	1	Ca	7	Co	11
Li	2	Se	7	Ni	11
Be	2	As	8	Sr	13
S	2	Br	9	Sn	14
N	3	Mn	9	J	14
P	3	Fe	9	C	16
B	3	Cr	9	Ag	18
Fl	4			Ba	19
Cl	4			Hg	26
Na	4			Pb	29

Tabelle II.

Molekelzahl des Wassers	Dichten		
	$LiNO_3$ bei 19,5°	$NaCl$ bei 18°	$NaCHO_2$ bei 20°
10	1,1834	1,1872	—
20	1,1005	1,1033	—
30	1.0698	1,0718	—
50	1,0427	1,0444	1,0456
100	1,0218	1,0234	1,0234
200	1,0110	1,0118	—

Ebenso findet man für die Lösungen schwefelsaurer Salze bei gleicher Densitätszahl und gleicher Verdünnung gleiche Dichte. Und dieses wird noch für eine grosse Menge anderer Substanzen nachgewiesen.

Aus den Densitätszahlen kann man auch die Restzahl berechnen. Man hat nach Gleichung 19) und 23)

26) $$r = m + 18M - 6B\gamma.$$

Die Grösse γ soll meist gleich $\sqrt{1,5} = 1,225$, in vielen Fällen 1 sein. M ist Null für Verbindungen $R'OH$, $R''(OH)_2$, $R''(ClO_3)_2$. Einwerthige Fettsäuren und ihre Salze haben $M = 1 + 1,25x$. Der Werth 1 gilt für CH_2O_2, Ameisensäure, und x ist die Zahl des hinzukommenden CH_2. Bei zweiwerthigen Fettsäuren verdoppelt sich das M. Die Zahl für M kann auch negativ sein. Isobare Verbindungen haben gleiches M.

Zuletzt ergiebt sich noch aus der Formel für $n = 0$ als Dichte der betreffenden Substanz für sich

27) $$\varrho = 1 + \frac{\nu}{\lambda},$$

z. B. für Ameisensäure ber. 1,223, beob. 1,218, für Glycerin ber. 1,270, beob. 1,264, für Rübenzucker ber. 1,594, beob. 1,59 u. s. f. Aber dass diese Formel nicht immer die Dichte der festen Substanz als solche darstellen kann, ist nach früheren Angaben klar, Glaubersalz z. B. giebt ber. 1,37, beob. 1,47.

Ueber die Dichtigkeit und das Molekularvolumen von Substanzen in verdünnten wässerigen Lösungen haben die Herren E. Kohlrausch und W. Hallwachs eine eingehende Untersuchung angestellt [1]). Ist s die Dichte einer Lösung, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, m das Molekulargewicht der betreffenden Substanz, x die Zahl der von dieser Substanz gelösten Molekeln, σ die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur, so wird das Molekularvolumen der gelösten Substanz definirt durch

28) $$\mathfrak{v} = \frac{m}{\sigma} - 100\,\frac{s-1}{x}.$$

Es ist eine Grösse derselben Art, wie die vorhin behandelten Reste. Wie diese fällt sie mit wachsender Verdünnung und strebt einem Endwerthe zu. Die Abweichung des Anfangswerthes von dem Endwerthe ist für Elektrolyte grösser als für Nichtelektrolyte. Zucker, ein Nichtelektrolyt, beginnt mit 215 und endet bei 209, NaCl beginnt mit 27 und endet mit 16,5. Noch grösser ist der Unterschied bei Schwefelsäure, wo er für $^1/_2\,H_2SO_4$ beträgt $27 - 3 = 24$ u. s. f. Auch fällt das Molekularvolumen nicht stetig mit wachsender Verdünnung, NaCl hat z. B. bei $x = 0{,}01$ ein Minimum, Zucker zwischen $x = 0{,}0025$ und $x = 0{,}00125$, HCl bei $x = 0{,}025$. Ferner ist es abhängig von der Temperatur, es wächst mit steigender Temperatur. Ich theile einige Zahlen in nachfolgender Zusammenstellung mit.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Die Zahlen für Magnesiumsulfat sind bis $x = 0{,}1$ negativ; in der That handelt es sich bei der obigen Definition des Molekularvolumens nicht um eine bestimmte physikalische Grösse, denn es ist vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel, Wasser, bei der Lösung keine Aenderung seines Molekularvolumens erfährt, nicht dissociirt wird, was natürlich nicht zuzutreffen braucht und auch nicht zutreffen wird. Die Molekularvolumina aus den Lösungen auf den Stoff selbst berechnet, stimmen nicht immer mit den wirklichen Molekularvolumina

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 50, S. 118; Bd. 53, S. 14; Bd. 58, S. 177.

x g-Aeq. im Liter	Zucker $m = 341,1$		Magnesiumsulfat $m = 60,27$		Essigsäure $m = 60,00$		Schwefelsäure $m = 49,04$	
	6,0°	18°	6,3°	18°	5,5°	18°	6,0°	18°
0,0002	207	—	— 4,5	—	51,3	—	6,1	—
0,0006	207,3	—	— 4,5	—	50,0	—	5,5	—
0,001	207,32	209	— 4,6	—	49,8	—	5,5	—
0,002	207,41	209	— 4,6	— 3,4	49,61	—	5,9	6,9
0,005	207,48	209,5	— 4,14	— 8,21	49,69	50,7	6,92	7,94
0,01	207,56	209,59	— 3,91	— 2,65	49,72	50,88	7,71	9,32
0,03	207,70	209,71	— 3,37	— 2,15	49,85	51,00	9,75	11,80
0,05	207,8	209,77	— 3,03	— 1,74	49,88	51,04	10,75	12,77
0,1	208,0	209,89	— 2,45	— 1,21	49,93	51,10	12,03	14,05
1	209,9	211,5	+ 0,9	+ 1,68	50,21	51,34	15,54	16,96
5	—	215,9	+ 6,0	+ 6,58	51,05	52,14	17,57	18,52

dieser Stoffe überein, beispielsweise nicht bei Salzsäure, wo nur etwa die Hälfte (23 statt 44) herauskommt, ebensowenig bei Natriumcarbonat.

Nach Herrn Wade[1]) soll die Contraction X sich darstellen lassen durch

$$X = \frac{1}{a} n^b, \tag{29}$$

woselbst n die Zahl Grammäquivalente gelöster Substanz ist, und b, a Constanten bedeuten. Bezieht man alles auf 100 000 ccm Lösung, so ist

für:	KCl	NaCl	$SrCl_2$	CaCl	LiCl	HCl	$C_{12}H_{22}O_{11}$
$a =$	19,1	25,0	12,59	13,27	19,28	29,45	57,15
$b =$	1,64	1,7	1,54	1,52	1,53	1,49	200

Das scheinbare Molekularvolumen des gelösten Stoffes wird definirt durch seine Aenderung bei Verdünnung auf dieselbe Molekelzahl, also durch

$$\mathfrak{v}_{2n} - \mathfrak{v}_n = \frac{X}{n} = \frac{n^{b-1}}{a}. \tag{30}$$

Im Uebrigen soll die Contraction unter gleichen Umständen dem Molekulargewichte parallel gehen; es werden acht Fälle namhaft gemacht, in denen es in der That zutrifft.

Im Ganzen sind die Verhältnisse doch noch recht undurchsichtig, und dieses hat auch Einfluss auf die theoretischen Betrachtungen.

[1]) Journ. of the chemical society 1899, Tom. 75 (1), p. 271 ff.

Wir gehen nun über zu den anderen Zustandsänderungen der Mischungen und Lösungen und betrachten in diesem Abschnitt noch die Compressibilität und thermische Ausdehnung. Ueber beide ist nicht viel zu sagen, entscheidend ist der Aggregatzustand. Mischungen und Lösungen in Gasform verhalten sich wie Gase, solche in Flüssigkeitsform wie Flüssigkeiten, die Legirungen wie feste Körper. Von Interesse ist jedoch die Frage, wie sich die Eigenschaften reiner Stoffe durch die Beimengungen ändern. In der Regel ist die Aenderung nicht vorauszusehen, da sie nicht additiv auftritt.

Die Zusammendrückbarkeit der Lösungen fester Stoffe nimmt nach allen bisherigen Versuchen mit wachsendem Gehalt an gelöster Substanz ab. Folgende Angaben sind den Untersuchungen des Herrn H. Gilbault entnommen [1]).

Aether				5 proc. Lösung von Benzoësäure in Aether 221,1° C.	
139,5° C.		188,4° C.			
Druck Atm.	Volumen	Druck Atm.	Volumen	Druck Atm.	Volumen
45	2,05512	20	1,37786	—	—
50	1,98987	50	1,35143	50	1,88747
100	1,70660	100	1,31409	100	1,68540
150	1,58790	150	1,28309	150	1,56234
200	1,51356	200	1,25687	200	1,47470
250	1,46030	250	1,23437	250	1,40727

Wasser 20° C.		30 proc. Lösung von Jodkalium in Wasser 20° C.	
Druck Atm.	Volumen	Druck Atm.	Volumen
1	1,0000	1	1,0000
50	0,99766	50	0,99797
100	0,99537	100	0,99598
150	0,99314	150	0,99405
200	0,99096	200	0,99216
250	0,98881	250	0,99030

Die Volumina der beiden Lösungen nehmen weniger rasch ab, als die der beiden Lösungsmittel, die Aenderungen der Volumina für je

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 24, S. 414.

eine Atmosphäre Druckzunahme wird um so kleiner, je höher der Druck ist. Ferner ist für wässerige Lösungen[1]):

Gelöste Substanz	Procentgehalt									
	5		10		15		20		25	
	Temperatur °C.									
	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15
	Compressibilität									
NaCl	455	425	397	375	348	337	306	309	258	263
KCl	460	431	437	403	386	367	351	354	—	—
AuCl	487	446	447	423	424	413	400	383	—	—
$CaCl_2$	464	480	395	427	355	358	328	325	283	295
$BaCl_2$	465	440	440	421	411	400	377	364	—	—
$SrCl_2$	479	439	425	412	381	385	344	358	317	331

Bei allen Lösungen nimmt die Compressibilität ab mit wachsendem Salzgehalt. Mit wachsender Temperatur nimmt sie bei einigen Lösungen ab, bei anderen zu. Jedoch hat hierauf auch der Salzgehalt Einfluss, mit steigendem Salzgehalt scheint der Einfluss der Temperatur mehr und mehr einem Anwachsenlassen der Compressibilität zuzuneigen; Beispiele hierfür sind die Lösungen von NaCl und $SrCl_2$, die Compressibilität nimmt erst ab, dann zu. Ausserdem hängt selbstverständlich alles noch ab vom Lösungsmittel. Lösungen in Wasser werden sich wegen der S. 28 dieses Bandes dargelegten Eigenheiten dieser Flüssigkeit anders verhalten, als Lösungen z. B. in Aether. Bei verdünnten Lösungen wird der Einfluss des Lösungsmittels naturgemäss am grössten sein.

Lösungen von Schwefelsäure in Wasser zeichnen sich noch darin aus, dass ihre Compressibilität mit wachsendem Säuregehalt bis zu einem, bei etwa 80 Proc. H_2SO_4 eintretenden, Minimum abnimmt, um dann wieder zu steigen.

Was die analytische Darstellung anbetrifft, so benutzt Herr Gilbault[2]) als Interpolationsformel:

31) $$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{A}{p+B} + C.$$

A, B, C sind Grössen, die noch von der Temperatur abhängen. Doch soll rationeller sein:

[1]) Winkelmann, Encyklopädie der Physik, Bd. 1, S. 362.
[2]) L. c., S. 423.

$$32)\qquad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{a - b\,\frac{p}{p'}}{\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta'} + c\,\frac{p - p'}{p'}}.$$

ϑ', p' sind kritische Temperatur und kritischer Druck der betreffend
Substanz, a, b, c bedeuten Constanten. Die letztere Formel pa
sich vielfach gut den ermittelten Werthen an, meist jedoch nur
beschränkten Temperaturintervallen, so dass die a, b, c doch nicht v
der Temperatur unabhängig sind. Ausserdem sind Wasser und wäs
rige Lösungen bis zu Temperaturen von 60° C. und mehr auszunehm

Für die Abhängigkeit von der Concentration giebt der Genann
die Formel

$$33)\qquad \log\frac{\mu'}{\mu} = C\,\frac{\varrho'}{\varrho}\,\mathfrak{g},$$

μ', μ sind die molecularen Compressibilitäten, bezogen auf Volumi
gleicher Molekelzahl des Lösungsmittels, bezw. der gelösten Substa
ϱ', ϱ bedeuten die Dichten der beiden Stoffe, $\mathfrak{g}$ steht für die molecula
Concentration und C ist eine Constante. Auch diese Formel schei
ganz brauchbar zu sein; für Kochsalzlösung z. B. liegen die Wert
von C bei Lösungen von 0 Proc. bis 26,2 Proc. zwischen 1,7005 u
1,7099 und ist ein Gang mit wachsendem Procentgehalt nicht zu b
merken, für Jodkaliumlösung von 0 Proc. bis 60,2 Proc. sind d
Grenzwerthe 0,7373 und 0,7399 u. s. f.

Aus der Zustandsgleichung ist nichts zu entnehmen, weil wed
die Constanten a, b bekannt sind, noch angegeben werden kann, w
die Dichte der Lösungen von der Concentration abhängt.

Röntgen und Schneider gehen von der Annahme aus, da
man die Compressibilität β einer Lösung, welche in der Volume
einheit v' ccm Wasser und v'' ccm Salz enthält, darstellen darf durch

$$34_1)\qquad \beta = \beta' v' + \beta'' v'',$$

wobei $v' + v'' = 1$ und β' die Compressibilität des Wassers, β'' d
des Salzes bedeutet. Die Gleichung ergiebt auch:

$$34_2)\qquad (\beta - \beta'')\left(1 + \frac{v'}{v''}\right) = (\beta' - \beta'')\,\frac{v'}{v''},$$

welche bequem ist zur Berechnung der scheinbaren Compressibilit
falls bei der Untersuchung für β, β', β'' immer das nämliche Gef
benutzt ist. Die Formel hat sich für Kochsalzlösungen gut bewäh
Für solche Lösungen geben die Herren folgende Vergleichsreihe, welc
für 18° C. gilt[1]):

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 29, S. 194.

Procentgehalt		0	4,05	8,27	14,07	20,06	26,40
Molekelzahl		0	724	1544	2805	4300	6145
relat. scheinbare	beob.	1,000	0,914	0,833	0,737	0,648	0,566
Compressibilität	ber.	1,000	0,915	0,835	0,737	0,648	0,566.

Nach J. Drecker[1]) besteht Uebereinstimmung mit der Erfahrung auch für Chlorcalciumlösungen. Gleichwohl wird der Werth der Formel nur ein beschränkter sein können.

Da die thermische Ausdehnung der Lösungen vom Lösungsmittel und von der gelösten Substanz abhängen muss, werden sich Lösungen auch in dieser Hinsicht mehr dem einen oder anderen Stoffe nähern, je nachdem der eine oder der andere vorherrscht. Namentlich werden wässerige Lösungen bei nicht zu grosser Concentration ein Dichtemaximum, wie Wasser, haben, und Lösungen mit anderen Lösungsmitteln können ein solches Dichtemaximum bekommen, falls die gelöste Substanz ein solches besitzt. In wässerigen Lösungen ist die Temperatur des Dichtemaximums um so niedriger, je höher der Salzgehalt ist. Für Kochsalzlösung liegt sie

im Procentgehalt $x =$	0	1	2	4	6	8
bei:	$+4,00$	$+1,77$	$-0,58$	$-5,63$	$-11,07$	$-16,62^{0}$ C.
und ist $\frac{t-4}{x}$:	—	$-2,23$	$-2,29$	$-2,41$	$-2,51$	$-2,58$ „

sie fällt also sehr rasch. Die Zahlen der dritten Zeile thun dar, dass die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums dem Procentgehalt fast proportional geht und nur etwas ansteigt mit wachsendem Procentgehalt. Vielleicht hat Kochsalz selbst ein sehr tief liegendes Dichtemaximum. Doch zeigen auch andere wässerige Lösungen ein starkes Fallen der betreffenden Temperatur, kohlensaures Natron sogar ein solches von fast 3° C. für je 1 Proc. der gelösten Substanz. Das soll auch für Flüssigkeitsmischungen gelten, wie von Wasser und Alkohol, Wasser und Schwefelsäure.

Im Uebrigen hängt der Ausdehnungscoëfficient von der Concentration der Lösungen ab. Für Chlorkalium- und Chlorcalciumlösung genügt eine Darstellung als quadratische Function der Concentration bezw. des Procentgehaltes. J. Drecker findet dabei den Factor des quadratischen Gliedes negativ; der Coëfficient, welcher in den beiden Fällen mit wachsendem Gehalt an Salz zunimmt, könnte also ein Maximum erreichen und durch Null gehen. Ersteres fände statt für Chlorkaliumlösung bei etwa 33 Proc., für Chlorcalciumlösung bei 83 Proc., solche Lösungen sind nicht untersucht. Aehnliches hat Plato[2]) für

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 967.

[2]) Wissenschaftliche Abhandlung der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, Heft III.

Rohrzuckerlösungen ermittelt. Stellt man die Dichte dar durch

$$\varrho = \varrho_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

so ist nach ihm

Procentgehalt	$\alpha\, 10^9$	$\beta\, 10^9$
10,15	— 8079	+ 3850
21,94	— 15616	— 3070
29,26	— 19850	— 2625
40,43	— 26543	— 1831
50.59	— 30263	— 1414
60,71	— 33290	— 1092
69,34	— 35365	— 808

Der Coëfficient α des linearen Gliedes steigt absolut mit wachsendem Procentgehalte x und lässt sich darstellen durch

$$10^9\alpha = -160 + 834{,}15\,x - 4{,}6329\,x^2,$$

welche Formel für α ein Maximum bei 90 Proc. etwa angiebt. Der Coëfficient β dagegen fällt mit wachsendem Procentgehalt und es ist

$$10^9\beta = 4730 - 87{,}1\,p + 0{,}441\,p^2.$$

Sein Minimum läge bei 99 Proc., also praktisch bei reinem Zucker. Hiernach wird die Darstellung der Ausdehnung um so einfacher, je höher die Concentration ist, und dieses findet gleichfalls für andere Lösungen statt [1]).

Indessen lässt sich auch in Bezug auf die Ausdehnung der Mischungen und Lösungen nichts voraussagen. So giebt es nach den bekannten Untersuchungen von Herrn Ch. Ed. Guilleaume Legirungen von Nickel und Stahl, welche nicht einmal die Ausdehnung des Stahles aufweisen, sondern eine so geringe, dass sie als fast ausdehnungslos angesehen werden können; ja, es können Legirungen hergestellt werden, welche sich mit wachsender Temperatur zusammenziehen, statt sich auszudehnen, was im höchsten Grade auffallen muss und nur durch besondere intramoleculare Vorgänge, wie sie beispielsweise Herr E. Wiedemann [2]) bei gewissen Salzen und ihren Lösungen festgestellt hat, erklärt werden kann.

76. Capillarität und Reibung der Mischungen und Lösungen.

Für die Grösse, welche in der Zustandsgleichung den inneren Kräften Rechnung tragen soll, haben wir bei einer Mischung oder Lösung aus zwei Bestandtheilen

---

[1]) Vergl. auch C. Bender in Wiedem. Ann., Bd. 22, S. 179 ff.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 17, S. 561 ff.

$$1)\qquad a = a_{11}c^2 + a_{22}(1-c)^2 + 2a_{12}c(1-c).$$

Es ist schon bemerkt, dass diese Darstellung von Poisson herrührt. Es bestimmt nämlich a auch die capillaren Wirkungen, und Poisson giebt für diese die Formel

$$2)\qquad \varrho\left(h + \frac{r}{3}\right) = u^2 f + u u' f_1 + u'^2 f'.$$

u, u' stehen an Stelle von c, $1-c$; f, f_1, f' an Stelle von a_{11}, $2a_{12}$, a_{22}, h bedeutet die Steighöhe der Mischung in einem engen Rohre. Der genannte Forscher hat seine Formel selbst an zwei Mischungen geprüft, an Wasser-Salpetersäure und Wasser-Alkohol. Der Radius r des Rohres war im ersten Falle 0,6565 mm, im zweiten 0,6480. Folgende Zusammenstellung enthält alle Angaben. Die Beobachtungen rühren von Gay-Lussac her.

Wasser-Salpetersäure

Zusammensetzung		Dichte	Steighöhe		
Wasser	Salpeters.		beob.	ber.	Diff.
1	0	1,0000	22,68	22,68	0,00
4/5	1/5	1,0891	20,52	20,49	+ 0,03
2/3	1/3	1,1474	19,17	19,17	0,00
1/2	1/2	1,2151	17,66	17,68	− 0,02
1/3	2/3	1,2751	16,35	16,36	− 0,01
0	1	1,3691	14,08	14,08	0,00

Wasser-Alkohol

Zusammensetzung		Dichte	Steighöhe		
Wasser	Alkohol		beob.	ber.	Diff.
1	0	1,0000	23,16	23,16	0,00
4/5	1/5	0,9779	13,77	16,60	− 2,83
2/3	1/3	0,9657	11,31	13,13	− 1,82
1/2	1/2	0,9415	10,00	10,00	0,00
1/3	2/3	0,9068	9,56	8,23	+ 1,33
1/5	4/5	0,8726	9,40	7,87	+ 1,53
0	0	0,8196	9,18	9,18	0,00

Hiernach stimmt die Formel für die erste Mischung und ist nur wenig brauchbar für die zweite. Poisson selbst hat das bemerkt und auch schon angegeben, dass die Berechnung nur für die Mischungen gilt, welche bei ihrer Herstellung keine Wärmeänderung erfahren. Er

wundert sich deshalb nicht darüber, dass sie für Wasser-Alkohol-mischungen nicht ausreicht, sondern eher, dass sie für Wasser-Salpetersäure genügt, da doch in beiden Fällen Erwärmung und Contraction stattfindet.

Bezeichnet man die wahre Cohäsion der Lösung $\left[\text{also } \frac{1}{2} r \left(h + \frac{r}{3}\right) \varrho\right]$ mit α, so ist nach Gleichung 4_1) auf S. 452, indem man noch $2 \varrho_1 \varrho_2 H = 2 \alpha_{12}$ setzt

3) $$\alpha = \alpha_1 c^2 + \alpha_2 (1-c)^2 + 2 \alpha_{12} c (1-c).$$

Aus dieser Gleichung erhellt, dass über α aus den Werthen von α_1 und α_2 nichts vorausgesagt werden kann, da die Grösse α_{12} unbekannt ist. Es kann also α grösser, gleich oder kleiner als α_1 oder α_2 oder als deren Mittelwerth sein und braucht auch nicht der procentischen Zusammensetzung der Mischung oder Lösung zu entsprechen. Herr Volkmann hat diese Formel auf Salzlösungen angewendet[1]). Bezieht sich α_2 auf die gelöste Substanz, α_1 auf die Lösungsflüssigkeit, Wasser, so betrachtet er α_2 und α_{12} als unbekannte Grössen, α_1 und α als bekannte, berechnet durch Ausgleichung jene beiden und bildet die Differenzen der berechneten Grössen $2 \alpha_{12} c (1-c) + \alpha_2 c^2$ gegen die beobachteten $\alpha - \alpha_1 c^2$, denen sie gleich sein sollten. Er findet in allen von ihm untersuchten Lösungen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, da die Differenzen selten 1 Proc. der Grössen selbst erreichen. Ich stelle hier einige seiner Angaben zusammen.

Chlornatrium				Chlorcalcium				Kohlensaures Kali			
c_2	$\alpha - \alpha_1 c_1^2$			c_2	$\alpha - \alpha_1 c_1^2$			c_2	$\alpha - \alpha_1 c_1^2$		
	beob.	ber.	Diff.		beob.	ber.	Diff.		beob.	ber.	Diff.
0,1372	2 87	2,88	− 0,01	0,2019	4,56	4,60	− 0,04	0,1868	3,95	3,93	+ 0,02
0,1126	2,34	2,34	0,00	0,1582	3 56	3,53	+ 0,03	0,1367	2,77	2,81	− 0,04
0,0727	1,49	1,52	− 0,03	0.1011	2,20	2.19	+ 0,01	0,0787	1,57	1,58	− 0,01
0,0498	1,02	1,01	+ 0,01	0,0545	1,15	1,16	− 0,01	0.0400	0,81	0.79	+ 0,02
0,0251	0,54	0,54	0,00	0,0306	0,61	0,64	− 0,03	0,0196	0,39	0,38	+ 0,01
				0,0107	0,22	0,22	0,00				

Die Differenzen sind in der That klein genug, und das trifft auch zu für wässerige Lösungen von Chlorbaruym, salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natrium, kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Kali u. s. f.

Die Berechnung der Grössen α_{12} und α_2 hat den Genannten noch zu folgenden Ergebnissen geführt. Er findet

[1]) Ann., Bd. 17, S. 385 ff.

Gelöste Substanz	α_{12}		α_2		(α_2)	
	1	2	1	2	1	2
$BaCl_2$ . . .	10,6	10,3	15	22	15,3	—
$SrCl_2$ . . .	10,3	—	30	—	11,3	—
$CaCl_2$ . . .	10,7	10,3	28	31	10,1	15,3
KCl	9,6	—	13	—	7,1	11,6
$NaCl$ . . .	10.4	10,0	22	27	6,8	—
K_2CO_3 . . .	9,5	—	30	—	16,3	—
Na_2CO_3 . .	10,1	—	12	—	18,3	21,0
K_2SO_4 . . .	10,6	—	—	—	16,7	—
Na_2SO_4 . .	10,2	—	10	—	18,6	—
KNO_3 . . .	8,6	8,4	8	11	7,1	10,0
$NaNO_3$ . .	9,0	9.1	12	9	8,0	—

Die durch 1, 2 unterschiedenen Unterabtheilungen beziehen sich auf zwei verschiedene Untersuchungsreihen. Ferner geben die unter (α_2) aufgeführten Werthe die von Quincke unmittelbar bestimmten specifischen Cohäsionen der geschmolzenen Salze. Zunächst fällt auf, dass die Werthe von α_{12} verhältnissmässig wenig variiren, der Mittelwerth beträgt 10,0 und die grösste Abweichung von ihm 1,4. Viel veränderlicher sind die α_2. Befinden sich die Salze in der Lösung im gleichen Zustande wie ausserhalb derselben, so sollten die α_2 den (α_2) gleich sein. Das ist nur bei $BaCl_2$ und vielleicht KNO_3 der Fall, sonst sind die Abweichungen sehr bedeutend. In den Lösungen sind die Cohäsionen grösser, als im geschmolzenen Zustande. Eigentlich hätte man das Umgekehrte erwarten sollen, da doch die Salze in den Lösungen viel mehr zertheilt sind, als wenn sie für sich geschmolzen bestehen.

Zur Darstellung der Capillaritätsverhältnisse von Mischungen und Lösungen sind auch noch andere Formeln herangezogen worden, von Rodenbeck und Volkmann für die Oberflächenspannung

4) $$\alpha = c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2,$$

von Rother die

5) $$\alpha = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{\varrho - \varrho_1}{\varrho_2 - \varrho_1},$$

welche gelten soll, wenn die betreffenden Substanzen keine Contraction oder Dilatation beim Mischen oder Lösen erfahren. Die erst bezeichnete Gleichung etwas abändernd, setzt Whatmough für die Oberflächenspannung

6) $$\alpha = R\,(c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2),$$

wo R also eine für jeden Fall zu ermittelnde Constante sein soll[1]. Geprüft ist diese Formel zunächst an folgenden Mischungen: Aceton und Chloroform, Aether und Chloroform, Methylalkohol und Isobutylacetat, Benzol und Toluol, Benzol und Aceton, Wasser und Chlorwasserstoff, Wasser und Salpetersäure. Die Unterschiede zwischen Berechnung und Beobachtung sind nur bei den beiden erstgenannten Mischungen erheblicher, wo sie bis zu 1 Proc. und etwas mehr ansteigen. Aber bei vielen anderen Mischungen, namentlich solchen, welche Essigsäure enthalten (mit Jodäthyl, Benzol, Tetrachlormethan, Choroform), giebt die Formel immer bis um 7 Proc. zu kleine Werthe.

Zuletzt erwähne ich noch eine auf Grund kinetischer Betrachtungen abgeleitete Formel von Sutherland[2]). Sind p_1, p_2 die Bruchtheile Gramm zweier in einander gelöster Substanzen in 1 g der Lösung, haben ϱ, ϱ_1, ϱ_2, m_1, m_2 die früher angegebenen Bedeutungen (S. 452), so soll sein

$$7)\qquad \frac{\alpha}{\varrho^2} = p_1^2 \frac{\alpha_1}{\varrho_1^2} + p_2^2 \frac{\alpha_2}{\varrho_2^2}$$

$$+ 2 \frac{A_{12}}{\sqrt{A_{11} A_{22}}} p_1 p_2 \sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\varrho_1 \varrho_2}} \frac{\left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}}}{2\left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}}}.$$

A_{11}, A_{22}, A_{12} sind proportional den betreffenden Molekularkräften und der vierten Potenz des Abstandes der Molekeln. Es wird aus der Erfahrung nachgewiesen, dass

$$8)\qquad A_{12}^2 = A_{11} A_{22}$$

ist, und da man ausserdem angenähert hat

$$\left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}} = 2\left(\frac{m_1}{\varrho_1}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m_2}{\varrho_2}\right)^{\frac{1}{3}},$$

so geht der obige Ausdruck über in

$$9)\qquad \frac{\alpha}{\varrho^2} = \left(p_1 \frac{\alpha_1^{\frac{1}{2}}}{\varrho_1} + p_2 \frac{\alpha_2^{\frac{1}{2}}}{\varrho_2}\right)^2,$$

das heisst also in

$$\frac{\sqrt{\alpha}}{\varrho} = p_1 \frac{\alpha_1^{\frac{1}{2}}}{\varrho_1} + p_2 \frac{\alpha_2^{\frac{1}{2}}}{\varrho_2}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. (1901), Bd. 39, S. 129 ff.
[2]) Phil. Magazine, 1894, Bd. 38, S. 188, und 1895, Bd. 40, S. 477.

Für wässerige Lösungen soll A_{12} von $\sqrt{A_{11} A_{22}}$ verschieden sein, für solche wird gesetzt

10) $$\frac{\alpha}{\varrho^2} = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + 2\alpha_{12} p_1 p_2,$$

eine Gleichung, die nur scheinbar mit der Poisson'schen übereinstimmt, welche ja für α, nicht für $\frac{\alpha}{\varrho^2}$ gelten soll.

Zur Verificirung dieser Formel benutzt Herr Sutherland zunächst Volkmann's oben citirte Ermittelungen für wässerige Lösungen von $NaCl$ und $CaCl_2$ und findet, wenn p_2 sich auf das Salz bezieht:

für NaCl-Lösung (20° C.)

p_2 . . :	0,255	0,214	0,144	0,101	0,052	0,000
ϱ . . :	1,1932	1,1596	1,1074	1,0720	1,0362	1,0000
α beob.:	8,41	8,20	7,89	7,74	7,61	7,44
α ber. :	8,42	8,22	7,93	7,73	7,57	—

für $CaCl_2$-Lösung (19° C.)

p_2 . . :	0,360	0,294	0,200	0,1135	0,065	0,024	0,000
ϱ . . :	1,3511	1,2773	1,1789	1,0971	1,0540	1,0179	1,0000
α beob.:	9,31	8,84	8,22	7,81	7,61	7,51	7,45
α ber.:	9,41	8,83	8,21	7,81	7,63	7,48	—

Die Uebereinstimmung ist gut, die Poisson'sche Formel kann also α und $\frac{\alpha}{\varrho^2}$ darstellen; aber es sind eben mindestens zwei Constanten zur Anpassung an die Erfahrung vorhanden, und es lässt sich deshalb nicht entscheiden, welche Grösse darzustellen ist, wenn es auch auffallen muss, dass α und $\frac{\alpha}{\varrho^2}$ in gleicher Weise von ihren Componenten $\left(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{12}\right.$ und $\left.\frac{\alpha_1}{\varrho_1^2}, \frac{\alpha_2}{\varrho_2^2}, \frac{\alpha_{12}}{\varrho_1 \varrho_2}\right)$ abhängen sollen. Uns interessiren noch die Werthe für $\frac{\alpha_2}{\varrho_2^2}$ und für $\frac{A_{12}}{(A_{11} A_{22})^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\varrho_1 \varrho_2}\right)^{\frac{1}{2}}$. Sie betragen 6,47, bezw. 3,61. Die erste Grösse würde, nach der Dichte der Salze zu urtheilen, für α_2 ungefähr den Volkmann'schen Werth ergeben. Aus der zweiten folgt dann

$$\frac{A_{12}}{(A_{11} A_{21})^{\frac{1}{2}}} = 0{,}52 \text{ für } NaCl \text{ und } = 0{,}38 \text{ für } CaCl_2.$$

Für andere Salze ist dieses Verhältniss noch grösser.

Auf Grund von Betrachtungen, die ich hier übergehen muss, wird die Formel noch mannigfaltig abgeändert. Warum ich diesen Betrachtungen und den sich anschliessenden Entwickelungen einen grösseren physikalischen Werth nicht beimessen kann, hat seinen Grund darin, dass eben für die einzelnen Grössen die Werthe nicht im Lösungszustande, sondern ausserhalb desselben genommen werden und gegenwärtig nur genommen werden können. Jedenfalls spricht vorläufig nichts gegen die Richtigkeit der Poisson'schen Formel, wenn diese nur gehörig interpretirt wird, doch mögen andere Formeln Aehnliches leisten.

Der Capillaritätscoëfficient wässeriger Mischungen und Lösungen nimmt im Allgemeinen ab mit abnehmendem Wassergehalt, doch giebt es auch Ausnahmen von dieser Regel, bei Chlorammonium-Lösungen findet Zunahme, bei $MgCl_2$ und K_2CO_3 erst Abnahme, dann Zunahme statt. Ist die Dichte der Lösung geringer als die des Wassers, so wird auch die Cohäsion mit wachsender Verdünnung zunehmen. Ist sie grösser, so lässt sich nichts voraussehen. Bei Salzlösungen scheint die Cohäsion mit wachsendem Salzgehalt stets zuzunehmen, wiewohl die capillaren Wirkungen abnehmen. Die Dichte nimmt also rascher zu, als die capillaren Wirkungen fallen. Folgende Zusammenstellung aus Herrn Volkmann's Arbeit enthält Beispiele für die drei Fälle:

$NaCl$ (20° C.)			$2 NH_4Cl$ (16° C.)			$MgCl_2$ (16° C.)		
Salzgehalt	a^2	α	Salzgehalt	a^2	α	Salzgehalt	a^2	α
34,19	14,09	8,41	35,94	15,36	8,26	34,60	14,31	8,83
27,29	14,14	8,20	22,42	15,21	8,01	23,76	14,29	8,36
16,82	14,25	7,89	10,71	15,04	7,73	10,95	14,50	7,88
11,25	14,44	7,74	—	—	—	4,59	14,76	7,65
5,54	[illegible]	7,61	—	—	—	—	—	—

B[illegible] L[illegible] von Schwefelsäure soll die Cohäsion mit wachse[illegible] säure erst zunehmen, dann abnehmen. Nach W[illegible] nämlich:

[illegible] 40 45 50
[illegible] 8,062 8,044

[illegible]

[illegible] und dieser Ge[illegible]
Das Maximu[illegible] licher Lösun[illegible]
[illegible] mit dem [illegible]
[illegible] menhäng[illegible] me und
[illegible] bnahme [illegible]



gekehrt findet man auch bei nicht wässerigen Lösungen, wie Schwefelkohlenstoff und Dichloräthyl, Essigsäure und Jodäthyl, Essigsäure und Chloroform u. s. f. In anderen Fällen findet wiederum gar keine oder nur sehr geringe Aenderung der Cohäsion statt, wie bei Mischungen von Aethylacetat mit Amylalkohol, von Benzol und Jodäthyl, Tetrachlormethan und Chloroform u. s. f.

Nach Poisson's Formel tritt ein Grenzwerth für α ein, wenn

$$\alpha_1 c_1 - \alpha_2 (1 - c_1) + \alpha_{12} (1 - 2 c_1) = 0,$$

also

$$c_1 = \frac{\alpha_2 - \alpha_{12}}{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_{12}} = \frac{1}{\frac{\alpha_1 - \alpha_{12}}{\alpha_2 - \alpha_{12}} + 1}$$

ist. Da nun c höchstens 1 betragen darf, so kann ein Grenzwerth schon sicher stattfinden, wenn α_{12} negativ ist. Für ein positives α_{12} kann ein Grenzwerth nur vorhanden sein, wenn α_{12} entweder kleiner oder grösser ist als jedes der beiden α. Also ein Grenzwerth für α kann vorhanden sein bei

$$\alpha_{12} < 0;$$
$$\alpha_{12} > 0, \quad \alpha_{12} < \alpha_1, \quad \alpha_{12} < \alpha_2;$$
$$\alpha_{12} > 0, \quad \alpha_{12} > \alpha_1, \quad \alpha_{12} > \alpha_1.$$

Ausgeschlossen sind hiernach Fälle, in denen α_{12} positiv ist und zwischen den beiden α liegt. Beispielsweise kann, da α_1 für Wasser 7,5 etwa beträgt, nach der Tabelle auf Seite 479 für die dort aufgeführten Salze ein Grenzwerth für α nur vorhanden sein für die Lösungen von Na_2SO_4 und KNO_3.

Die Fälle, wo die Grenzwerthe gerade auf einen der Endpunkte der Lösungen fallen, auf $c_1 = 0$ oder $c_1 = 1$, geben $\alpha_{12} = \alpha_2$ oder $\alpha_{12} = \alpha_1$. Sind beide Bedingungen erfüllt, so tritt die gleichfalls als festgestellt bezeichnete Erscheinung ein, dass α überhaupt von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig ist. Doch sollten alsdann die beiden Bestandtheile gleiche Cohäsion haben. Haben sie gleiche Cohäsion, so ist nach der Formel α stets von der Concentration unabhängig. Ob das den Thatsachen entspricht, weiss ich nicht.

Für wässerige Lösungen von Chloriden hat Herr Quincke[1]) die Abhängigkeit vom Salzgehalt y dargestellt durch eine lineare Formel

$$\alpha = \alpha_1 + a y,$$

die Cohäsion des Wassers und a eine für alle Chloride gleiche L. Letztere beträgt nach ihm 0,1783, wenn man y durch ivalente auf 100 H_2O ausdrückt. Volkmann hat seiner geprüft, er hat sie für die früher schon

1) [illegible] 187. 560.

erwähnten Lösungen mit grosser Annäherung als solche bestätigt gefunden. Doch sind Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung vorhanden, die, wenn auch klein, doch nicht den Beobachtungsunsicherheiten zuzuschreiben waren. Endlich fand sich die Constante *a* für Salze gleicher Art meist nur annähernd gleich. So war:

für $BaCl_2$:	$a = 0{,}174$	für $2KCl$:	$a = 0{,}159$
„ $SrCl_2$:	$a = 0{,}187$	„ $2NaCl$:	$a = 0{,}181$
„ $CaCl_2$:	$a = 0{,}204$	„ K_2SO_4:	$a = 0{,}153$
„ $MgCl_2$:	$a = 0{,}197$	„ Na_2SO_4:	$a = 0{,}152$
„ $2KNO_3$:	$a = 0{,}105$	„ K_2CO_3:	$a = 0{,}190$
„ $2NaNO_3$:	$a = 0{,}111$	„ Na_2CO_3:	$a = 0{,}112$

Nach Herrn Whatmough soll Quincke's Behauptung hinsichtlich der Gleichheit der Constante *a* für Chloride doch zu Recht bestehen. Er findet für alle Chloride, die Cl oder Cl_2 enthalten:

$$\alpha = 7{,}557 + 0{,}1857\,y.$$

Ausgenommen sollen sein NH_4Cl und $CaCl_2$. Lösungen des letzteren Salzes weichen auch nach Volkmann am meisten von Quincke's Regel ab. Ausserdem soll *a* für Sulfate 0,1585, für Nitrate 0,1535 sein. Doch soll die Regel auf Lösungen relativ geringer Concentration beschränkt werden müssen.

Mischt man verschiedene Lösungen mit einander, so soll die Oberflächenspannung nach Rother[1]) sich gemäss der Mischungsregel berechnen lassen. Da die Spannungen für Chloride gleichen Salzgehalts gleich sind, so folgt z. B., dass, wenn Chloridlösungen zu immer gleichem Gesammtsalzgehalt vermischt werden, die Oberflächenspannung keine Aenderung erfährt. Dieses hat Herr Whatmough[2]) für Gemische von KCl- und NaCl-Lösungen nachgewiesen. In anderen Fällen, so z. B. für Gemische dreier Componenten, soll die erweiterte Gleichung

$$11)\qquad \alpha = p_1\alpha_1 + p_2\alpha_2 + p_3\alpha_3,$$

wo $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ ist, gelten. Die Richtigkeit wird an Mischungen aus Chloroform, Benzol und Aceton dargethan. Endlich ist noch zu bemerken, dass der gleiche Forscher auch das Verhalten von Lösungen solcher Stoffe untersucht hat, die sich nicht in allen Verhältnissen mit einander mischen, für die es aber eine Temperatur giebt, die kritische Mischungstemperatur (S. 439 ff.), bei welcher eine Vermischung in allen Verhältnissen stattfindet. Die gesättigte Lösung eines Stoffes *a* in *b* zeigte eine andere Spannung als die des Stoffes *b* in *a*; aber je mehr die Temperatur sich jenem kritischen Betrage näherte, desto mehr näherten sich auch die Werthe der Spannungen der beiden gesättigten Lösungen.

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 21, S. 576.
[2]) l. c., S. 185.

[redacted]

Da Lösungen und Mischungen in ihrem physikalischen Verhalten sich von den einfachen Körpern nicht wesentlich unterscheiden, werden zwischen ihren Capillaritätserscheinungen und anderen Erscheinungen ähnliche Beziehungen bestehen, wie bei den einfachen Körpern. Röntgen und Schneider[1]) haben dieses für die molekulare Compression nachgewiesen, sie finden, dass innerhalb gewisser Gruppen von Salzlösungen gleicher Molekelnzahl der Lösung mit grösserer molekularer Compressibilität immer die kleinere Oberflächenspannung zukommt. Dem entsprechend fällt auch bei einer und derselben Lösung die molekulare Compressibilität mit wachsender Concentration und steigt die Oberflächenspannung. Folgende Zahlen mögen als Beispiel für beides gelten. Die Einheiten sind willkürlich gewählt, da es nur auf Vergleichung ankommt.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	molekulare Compression	Oberflächenspannung	molekulare Compression	Oberflächenspannung
Li J	0,955	112,27	0,918	113,23
$Li NO_3$	0,945	112,81	0,893	114,22
Li Br	0,943	112,89	0,887	114,43
Li Cl	0,933	113,20	0,868	115,01
Li OH	0,888	113,27	0,782	115,21
Li_2SO_4	0,827	114,23	0,682	117,61

Gleiches gilt für Wasser-Schwefelsäurelösungen; die Oberflächenspannungscurve ist fast genau das Gegenbild der Compressibilitätscurve.

Man hat geglaubt, dieses reciproke Verhältniss aus van der Waals' Theorie ableiten zu können, aber das trifft nicht zu.

Endlich erwähne ich noch, dass auch die molekulare Oberflächenspannung (Seite 51, Gleichung 22) nach den Untersuchungen von Ramsay und Aston[2]), sowie nach denen von Pekár[3]) von Mischungen und Lösungen sich ganz so verhält wie die von einfachen Flüssigkeiten, falls man das Molekulargewicht auf Grund des molekularen Mischungsverhältnisses ermittelt. Ob nicht für Lösungen mit dissociirten oder ionisirten Molekeln eine Ausnahme zu machen ist, steht dahin. Für solche Lösungen soll nach M. Gregor und E. H. Archibald[4]) eine Eigenschaft S_L in einer Lösung mit der gleichen Eigenschaft S_W in reinem Wasser in der Beziehung stehen:

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 21, S. 208 ff.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 15, S. 89.
[3]) Ebendas., Bd. 39, S. 433.
[4]) Citirt nach Forch, Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 814.

12) $$S_L - S_W = k(1 - \delta)c + l\delta c,$$

woselbst δ den Dissociationsgrad festsetzt und k und l Constanten sind. Wendet man diese Gleichung an auf die Aenderung der Oberflächenspannung, indem man setzt

$$(\alpha_W - \alpha_L)\frac{1}{c} = w,$$

so wird also

13) $$w = k(1 - \delta) + l\delta.$$

Die Formel würde für kleine δ ergeben $w = k$, und das entspricht nicht der Erfahrung. Für stark dissociirte Salze soll sie nach Herrn Forch[1]) gute Dienste leisten.

In ähnlicher Weise, wie es von Poisson für die Capillaritätsverhältnisse geschehen ist, hat O. E. Meyer auch die Reibung von Mischungen und Lösungen durch die der Bestandtheile darzustellen versucht. Er setzt den Reibungscoëfficienten

14) $$\eta = (\eta_W + 2y\eta_{WS} + y^2\eta_S)\left(\frac{\varrho}{1+y}\right)^2.$$

Hierin ist ϱ die Dichte, y der Gehalt der Lösung an gelöster Substanz, η_W ist der Reibungscoëfficient des Lösungsmittels, η_S derjenige der gelösten Substanz, η_{WS} der entsprechende Coëfficient zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz. Die η müssen sich auf den Zustand des Lösungsmittels und der gelösten Substanz in der Lösung beziehen, sonst hätte die Formel keinen rechten Sinn, da, wenn die gelöste Substanz fest ist, η_S unendlich gross sein würde. Dieses hervorzuheben ist nothwendig. Man hat nämlich geglaubt, die Formel anfechten zu müssen, weil wässerige Salzlösungen bekannt sind, zum Beispiel solche von KCl, NH_4Cl, NH_4NO_3, deren Reibungscoëfficient kleiner ist als derjenige des Wassers[2]). Identificirte man nun η_W mit dem letzteren Coëfficienten, so müsste η_S oder η_{WS} negativ sein sicher in denjenigen Fällen, in welchen $\frac{\varrho}{1+y}$ grösser war als 1. Das ist aber nach der Bedeutung der Reibungscoëfficienten nicht möglich, also — schloss man — kann die Formel physikalisch nicht zutreffen. Aber η_W ist nicht der Reibungscoëfficient des Wassers, sondern der des Wassers in der Lösung, ebensowenig η_S der Coëfficient des Salzes, sondern der des Salzes in der Lösung, und diese Coëfficienten können und werden (bei Salzen müssen sie sogar) kleiner sein als im freien Zustande der Substanzen, η_{WS} braucht also nicht negativ zu sein.

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 68, S. 815.

[2]) Sprung, Pogg. Ann., Bd. 159, S. 27; Slotte, Wiedem. Ann., Bd. 14, S. 19.

[redacted]

O. E. Meyer fand z. B., wenn η_W gleich dem Reibungscoëfficienten für Wasser angesetzt wurde, was nur für ganz verdünnte Lösungen zulässig ist, bei Lösungen

von Na_2SO_4:	$\eta_S = 0{,}186$,	$\eta_{WS} = 0{,}0112$
„ K_2SO_4:	$\eta_S = 0{,}000$,	$\eta_{WS} = 0{,}0127$
„ $NaNO_3$:	$\eta_S = 0{,}033$,	$\eta_{WS} = 0{,}0078$
„ KNO_3:	$\eta_S = 0{,}000$,	$\eta_{WS} = 0{,}0029$

in C. G. S.-Einheiten bei 17° C. Die Zahlen für η_S bei K_2SO_4 und KNO_3 thun schon dar, dass es sich hier nicht um die Reibungscoëfficienten der Salze selbst handeln kann.

Svante Arrhenius[1]) hat eine andere Formel zur Darstellung des Reibungscoëfficienten von Lösungen aufgestellt. Sind y und y' die Grammäquivalente des Lösungsmittels und der gelösten Substanz, so setzt er

15) $$\eta = A^y B^{y'} = A^y B^{1-y}.$$

Für $y = 0$ wäre

$$\eta = B,$$

für $y = 1$ dagegen

$$\eta = A,$$

also sollten A und B die Reibungscoëfficienten der gelösten Substanz, bezw. des Lösungsmittels sein, so dass wäre

16) $$\eta = \eta_S^{1-y}\,\eta_W^{y}.$$

Setzt man den Werth für das Lösungsmittel gleich 1, so bleibt

17) $$\eta = \eta_S^{1-y} \quad B^{1-y}.$$

Die Vergleichung mit den Beobachtungen ergab vielfach gute Uebereinstimmung, wiewohl nur eine Constante B zu ermitteln ist. Ich führe einige Zahlen für Lösungen in Wasser an:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Diese und noch 21 andere untersuchte Lösungen betrafen alle Nichtelektrolyte. In allen diesen Fällen ist $B > 1$ gefunden worden, so dass durch die Hinzufügung der Nichtelektrolyte die Reibung des Wassers vergrössert wurde. Arrhenius macht darauf deshalb besonders aufmerksam, weil sich unter den untersuchten Substanzen auch solche befanden, welche eine geringere Reibung haben als Wasser, wie zum Beispiel Methylalkohol, Aceton, Aethylformiat, Propylformiat, Methylacetat, Aethylacetat, Propylacetat. Wiewohl ferner die innere Reibung der untersuchten Stoffe selbst von ∞ bis 0,4 oder 0,3 herabging, fand sich doch die Grösse B bei 0° nur zwischen 1,068 (für Lösung von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 1, S. 285 ff.

y	η 0° beobachtet	0° berechnet	24,7° beobachtet	24,7° berechnet
		Methylalkohol		
10	1,334	—	1,227	—
5	1,159	1,155	1,114	1,112
		Aethylalkohol		
10	1,556	—	1,348	—
5	1,241	1,247	1,167	1,161
		Glycerin		
7,41	1,290	—	—	—
8,56	—	—	1,315	—
4,39	1,167	1,163	—	—
4,58	—	—	1,161	1,158

Rohrzucker $\eta_S = \infty$) und 1,011 (für Lösung von Methylformiat, wofür η_S vielleicht 0,4 beträgt) liegen. Arrhenius sagt darum mit Recht, dass ein Zusammenhang zwischen der Grösse B und der Reibung der gelösten Substanzen kaum zu existiren scheint, wenngleich naturgemäss B für Lösungen fester Körper grösser sein wird als für solche flüssiger. Ausserdem nimmt B ab mit wachsender Temperatur, wie bei Flüssigkeiten die Reibung überhaupt (S. 79).

Die Formel ist auch für Elektrolyte verwendbar, ebenso für Mischungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten. Unter den Elektrolyten giebt es einige, welche die innere Reibung des Wassers verringern. Auch hier nimmt der Einfluss der gelösten Substanz ab mit wachsender Temperatur.

Eine sehr eingehende Prüfung der Arrhenius'schen Formel hat A. Kanitz [1]) ausgeführt, Mischungen und Lösungen, sowie Gemische von solchen in grosser Zahl sind untersucht worden. Es ergab sich eine gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, so lange durch die Concentration das Verhältniss der dissociirten Molekeln zu den nicht dissociirten nicht geändert wurde. Traten Aenderungen in diesem Verhältnisse ein, so kamen Abweichungen bis zu mehreren Procent vor.

Die Ermittelung der Constante B ergab:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 22, S. 336 ff.

Gelöste Substanz	*B* berechnet aus Normal-Lösung	*B* berechnet aus $^1/_2$ Normal-Lösung
NH_3	1,0233	1,0227
NH_4Cl	0,9931	0,9960
NH_4NO_3	0,9709	0,9693
$NHSO_4$	1,1164	1,1120
KOH	1,1282	1,1287
K_2CO_3	1,1652	1,1642
K_2CrO_7	—	1,0054
$NaOH$	1,2348	1,2339
Na_2CO_3	1,2861	1,2879
$CHCl_2COOH$	1,2707	1,2773

Die Abweichungen der beiden Reihen sind fast durchweg geringfügig.

In Bestätigung der Ergebnisse von Reyher[1]) und J. Wagner[2]) und der entsprechenden Angabe von Arrhenius fand sich zugleich, dass die Vermehrung der Molekelnzahl durch Dissociation bald eine Vergrösserung, bald eine Verkleinerung der Reibung ergab und dass vielfach die Reibung mit steigendem Atomgewicht der gelösten Substanz abnimmt, was eigentlich sehr auffallend ist.

Arrhenius selbst hat schon hervorgehoben, dass seine Formel nur für schwach concentrirte Lösungen gelten kann.

77. Specifische Wärme der Mischungen und Lösungen.

Ein erster Versuch, die specifische Wärme der Mischungen und Lösungen aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile zu ermitteln, kann nach der einfachen Mischungsregel gemacht werden. Sind die Mengen zweier in einander gelöster Stoffe M_1, M_2 und die specifischen Wärmen dieser Stoffe c_1, c_2, so lautet also der einfachste und nächstliegende Ansatz für die specifische Wärme c der Lösung

1) $$c = \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{M_1 + M_2}.$$

Diese Formel genügt in der That in manchen Fällen, so namentlich bei Lösungen fester Körper in einander, den Legirungen. Nach Regnault ist z. B. für die Legirungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 2, S. 744.

[2]) Ebendas., Bd. 5, S. 30.

Bi Sn: *c* beobachtet . . 0,0400, berechnet . . 0,0399

$BiSn_2$: *c* „ . . 0,0450, „ . . 0,0452.

Doch muss die Legirung sich hinreichend weit vom Schmelzpunkt befinden, wobei sie fest oder flüssig sein kann.

Auch bei gewöhnlichen Lösungen lässt sich *c* manchmal nach der Formel 1) berechnen. Als Beispiel [1]) führe ich die von Schüller ermittelten Zahlen für Mischungen von Chloroform und Benzin an.

Gewichtstheile Benzin auf 100 Gewichtstheile Chloroform	Specifische Wärme bei constantem Druck		
	beobachtet	berechnet nach 1)	Differenz
24,20	0,2782	0,2700	+ 0,0082
50,50	0,2959	0,2959	0,0000
75,74	0,3147	0,3136	+ 0,0011
97,10	0,3257	0,3252	+ 0,0005
196,62	0,3556	0,3563	— 0,0007
294,66	0,3727	0,3726	+ 0,0001
386,66	0,3793	0,3814	— 0,0021

Die Differenzen sind klein genug, im Mittel ergeben sie etwa + 0,0011, doch scheint es, als ob mit zunehmendem Gehalt an Benzin die specifische Wärme erst grösser ist und dann kleiner wird, als sie nach der Zusammensetzung sein sollte.

In der Regel jedoch reicht die Formel 1) nicht aus. Mischungen, welche Alkohole enthalten, zeigen eine grössere specifische Wärme, als dieser Formel entspricht. Dies ist für Mischungen aus Wasser und Aethylalkohol schon lange bekannt und findet auch z. B. statt für Mischungen aus Alkohol und Chloroform, wie folgende Zusammenstellung ergiebt, die auch die Zahlen für Alkohol und Wasser enthält:

(Siehe nebenstehende Tabelle).

Die specifischen Wärmen der Bestandtheile bei 15° C. sind für Chloroform etwa 0,234, für Alkohol 0,540, für Wasser 1. Hiernach haben zwar die Chloroform-Alkoholmischungen durchgängig kleinere specifische Wärmen als der Bestandtheil mit der grösseren specifischen Wärme, dagegen zeigen Wasser-Alkoholmischungen bis zu 35 Proc. und darüber eine höhere specifische Wärme, als selbst dem Wasser zukommt. Ferner ändert sich die specifische Wärme der ersten Mischung immer im gleichen Sinne, die der zweiten dagegen steigt erst an, um darauf abzunehmen. Das Verhältniss der beobachteten specifischen Wärme zur berechneten wächst in beiden Fällen erst

[1]) Wegen der Literatur, wo sie hier nicht angegeben ist, wird auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

Chloroform und Alkohol				Wasser und Alkohol			
Gewichtsprocente Alkohol	Specifische Wärme			Gewichtsprocente Alkohol	Specifische Wärme		
	beob. $= c$	ber. $= c'$	$\frac{c}{c'}$		beob. $= c$	ber. $= c'$	$\frac{c}{c'}$
16,75	0,3348	0,2962	1,1303	14,90	1,0391	0,9424	1,1026
28,77	0,3919	0,3410	1,1495	20,00	1,0456	0,9227	1,1331
33,92	0,4130	0,4002	1,1466	22,56	1,0436	0,9128	1,1433
39,78	0,4315	0,3821	1,1290	28,56	1,0354	0,8896	1,1639
47,00	0,4539	0,4090	1,1098	35,22	1,0076	0,8638	1,1665
56,46	0,4841	0,4443	1,0896	44,35	0,9610	0,8285	1,1599
72,8	0,5331	0,5052	1,0552	49,46	0,9162	0,8103	1,1307
				49,93	0,9096	0,8061	1,1284
				54,09	0,8826	0,7909	1,1159
				54,45	0,8793	0,7895	1,1139
				58,17	0,8590	0,7751	1,1082
				73,90	0,7771	0,7172	1,0771
				83,00	0,7168	0,6817	1,0515

an und nimmt später ab. Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird später erhellen. Die Formel aber zeigt sich in diesen Fällen als gänzlich unanwendbar, sie würde Fehler bis zu 15 Proc. und mehr ergeben, die Abweichungen von ihr steigen rasch an, um hierauf langsam zu sinken.

Auch auf Lösungen findet jene Formel keine ausreichend genaue Anwendung [1]). Kochsalzlösungen und die meisten anderen Lösungen haben kleinere specifische Wärmen, als der Berechnung zu Folge sein sollte. Doch giebt es auch Lösungen mit grösserer specifischer Wärme. So haben wir zur Darstellung beider Fälle [2]):

$MgSO_4$ = Wasser				$NaC_2H_3O_2$ = Wasser			
Gewichtsproc. des wasserfreien Salzes	c	c'	$\frac{c}{c'}$	Gewichtsproc. des wasserfreien Salzes	c	c'	$\frac{c}{c'}$
11,8	0,857	0,909	0,943	8,35	0,938	0,942	0,996
27,0	0,730	0,791	0,923	18,55	0,870	0,871	0,999
29,4	0,709	0,772	0,918	23,30	0,855	0,837	1,045
30,8	0,697	0,762	0,915	31,30	0,815	0,782	1,046
33,9	0,669	0,737	0,908				
35,7	0,652	0,723	0,902				
37,7	0,633	0,708	0,894				

[1]) Eine grosse Zahl von Angaben findet der Leser in Gerlach's Seite 461 citirter Arbeit.

[2]) Bindel in Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 388.

aufgestellt hat, sind die üblichen. Für Chlorkaliumlösung in Wass- soll z. B. nach Herrn Drecker [1]) sein

$$c = 1{,}022 - 0{,}01603\,y + 0{,}00016\,y^2.$$

y ist der procentische Salzgehalt der Lösung. Für geringe Procen gehalte kann die Formel, wie Herr Drecker selbst bemerkt, nic stimmen, da für Wasser $c = 1{,}022$ herauskommen würde, was viel viel ist. Mit dem Werthe $c = 1$ für Wasser liess sich aber die Form den Ermittelungen nicht anpassen.

Eine andere von Mathias für verdünnte Lösungen gegebe Formel lautet

$$5)\qquad c = \frac{a + n}{b + n}\,c_1.$$

n bedeutet die Zahl Grammäquivalente des Lösungsmittels auf ei Grammäquivalent gelöster Substanz, a und b sind Constanten. Be spielsweise hat man

NaCl=Wasser $a = 11{,}65$, $b = 20$				HCl=Wasser $a = 2{,}63$, $b = 10{,}71$			
n	c beob.	c ber.	Differenz	n	c beob.	c ber.	Differenz
40	0,863	0,861	+ 0,002	40	0,855	0,852	+ 0,003
60	0,895	0,895	0,000	100	0,932	0,932	0,000
100	0,931	0,930	+ 0,001	200	0,964	0,965	− 0,001
200	0,962	0,962	0,000	400	0,979	0,982	− 0,003
400	0,978	0,978	0,000				

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist gut Je kleiner n, desto mehr nähert sich der berechnete Werth dem Ver hältniss $\frac{a}{b}c_1$, das wäre also die specifische Wärme des Salzes. Fü Kochsalz käme 0,58 heraus, während der thatsächliche Werth nur 0,2 beträgt. Geht man von diesem letzteren Werthe aus, so dass $a = 0{,}21\,b$ wäre, und berechnet nun a aus dem Betrage von c für $n = 400$, s folgt $b = 11{,}46$, $a = 2{,}41$ und damit für $n = 40$, $c = 0{,}822$, wa um 0,041 zu klein ist. Aus dem Werthe des c für $n = 40$ fände sic $b = 8{,}39$, $a = 1{,}76$ und für $n = 400$ ergäbe sich $c = 0{,}984$, wa gegen den beobachteten Werth nur um 0,006 zu gross ist. Doch sol die Anwendbarkeit der Formel auf Lösungen beschränkt sein, welch mindestens 25 Molekel Lösungsmittel auf 1 Molekel gelöster Substan enthalten. Setzt man $\frac{a}{b}c_1 = c_2$ und bezieht die Mathias'sche Glei

[1]) Drecker, Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 958.

chung auf molekulare specifische Wärme, indem man mit m, m_1, m_2 die betreffenden Molekulargewichte bezeichnet, so hätte man

$$6) \qquad c = \frac{m_2 c_2 + n m_1 c_1}{m_1 + m_1 n_1}.$$

Das ist die Wöstyn'sche Regel, doch muss man alsdann unter m_1, m_2, c_2, c_1 die Werthe dieser Grössen im Lösungszustande der betreffenden Stoffe verstehen, denn mit den Werthen für die Stoffe selbst entspricht diese Regel der Erfahrung im Allgemeinen nicht. Es ist nämlich nach jener Regel

$$(m_1 + m_1 n_1) c - n m_1 c_1 = m_2 c_2.$$

Die links stehende Grösse müsste also für alle Lösungen einer Substanz, die eine Molekel von ihr enthalten, denselben Werth haben. Das ist aber nicht der Fall, wenn man mit denjenigen Beträgen von m_1, m_2, c_1, c_2 rechnet, welche den Substanzen selbst zukommen. Man findet dann nämlich, dass in wässerigen Lösungen diese Grösse mit wachsendem n, wachsender Verdünnung, im Allgemeinen stark abnimmt und sogar negative Beträge bekommen kann. So fällt sie für eine SO_3-Lösung, wenn n von 5 bis 200 steigt, vom Betrage + 2,7 bis zu dem — 5,0, für eine NH_4NO_3-Lösung unter gleichen Umständen vom Werthe + 28,7 bis auf 6 oder 2.

Gerlach[1]) hat noch für wässerige Lösungen das Verhalten der Grösse $\frac{1 - c}{\varrho - 1}$ verfolgt, wo ϱ die Dichte bedeutet; er findet, dass dieselbe mit wachsender Verdünnung im Allgemeinen zunimmt, die specifische Wärme unter diesen Umständen also rascher wächst als das specifische Gewicht. So für Lösungen von $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $NaNO_3$, KNO_3 und eine grosse Zahl anderer Salze. Doch giebt es auch hier Ausnahmen, indem die Grösse mit wachsender Verdünnung erst ansteigt und dann abnimmt, z. B. für Lösungen von Salzsäure. Ausserdem soll bei gleicher molekularer Concentration die specifische Wärme wachsen mit wachsendem Molekulargewicht des gelösten Salzes.

Was die specifische Wärme bei constantem Volumen anbetrifft, so ist zunächst auf Tammann's oben mitgetheilte Berechnungsmethode zu verweisen. Herr J. Drecker[2]) hat sie für wässerige Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium aus der Formel

$$c_v = c_p + \frac{1}{J} \frac{\vartheta \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 27, S. 343 ff.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 34, S. 968.

[illegible]

[illegible] der gesättigten Lösung [illegible] Umwandlungen. Sie ändert [illegible] mit wachsendem Sättigungsgrad [illegible] und zwar [illegible] stärker als die specifische Wärme [illegible] Druck. Ausserdem ist sie stets kleiner als die nach der [illegible] zu berechnende und weicht von dieser mehr ab [illegible] der specifischen Wärme unter constantem Druck der [illegible]. Daraus folgt, dass die innere Ausdehnungsarbeit in den Lösungen eine grössere ist als die Summen dieser Arbeiten bei den Bestandtheilen der Lösung.

Endlich erwähne ich, dass die moleculare specifische Wärme von wässerigen Lösungen, d. h. die Grösse $c' = (n_2 m_2 + n_1 18) c$ für Lösungen mit einer Molekel Salz ($n_2 = 1$) sich als lineare oder quadratische Function von n_1 soll darstellen lassen. Bindel[1] giebt zum Beispiel für Lösungen von $MgSO_4$, $KClO_3$, $Pb(NO_3)_2$ die Formeln

$$c' = 17,86\,n - 9,339, \quad 18 \geqq n \geqq 11,$$

$$c' = 17,5\,n - 20, \quad 100 \geqq n \geqq 20,$$

$$c' = 0,268\,n^2 + 3,54\,n - 214,9.$$

Viel schliessen lässt sich aus solchen Formeln nicht, nur die Gleichung für die Lösung von $MgSO_4$ giebt dem Genannten zu einer interessanten Bemerkung Anlass. Man kann sie angenähert schreiben

$$c' = 100 + 18\,(n - 5),$$

d. h. in den betreffenden Mischungen sind auf 1 Molekel Salz nicht n, sondern $n - 5$ Molekeln Wasser zu rechnen, oder, es gruppiren sich um 1 Molekel Salz 5 Molekeln Wasser. Die Formel gilt für stark concentrirte Lösungen. Für schwache Lösungen soll nach Pagliani sein

$$c' = 100 + 18\,(n - 7).$$

Also wäre die Zahl der um eine Salzmolekel sich lagernden Wassermolekeln von der Concentration abhängig, und zwar würde sie mit wachsender Concentration abnehmen. Letzteres kann durch die mit wachsender Verdünnung zunehmende Dissociirung der Salzmolekeln erklärt werden.

78. Lösungs-, Verdünnungs- und Umwandlungswärme.

In unmittelbarem Zusammenhange mit der specifischen Wärme der Mischungen und Lösungen steht deren **Mischungs- und Lösungswärme**, worunter man diejenige Wärme versteht, welche bei der Mischung oder Lösung von Stoffen entwickelt oder verbraucht wird.

[1] Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 388 ff.



Es seien zwei Massen M_1, M_2 zunächst getrennt vorhanden. Bei ihrer Vereinigung zu einer einheitlichen Substanz soll die Temperatur ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$ steigen.

Nach der Vereinigung entziehen wir der Lösung oder dem Gemisch, oder der chemischen Verbindung, in die sie übergegangen sind, so viel Wärme Q', dass wieder die Temperatur ϑ eintritt. Zweitens verfahren wir so, dass wir die beiden Substanzen durch Entziehung einer Wärmemenge Q erst auf die Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ bringen und dann vereinigen, wodurch die Temperatur auf ϑ steigt. Dann müssen wir haben

$$Q' + (M_1 + M_2)c\,d\vartheta = Q + (M_1 c_1 + M_2 c_2)\,d\vartheta,$$

woraus, indem $Q' - Q = dQ$ gesetzt wird, folgt

$$1)\qquad (M_1 + M_2)c - (M_1 c_1 + M_2 c_2) = -\frac{dQ}{d\vartheta}.$$

Es giebt nun, wie wir wissen, Fälle, in denen die links stehende Grösse 0 ist, alsdann muss es auch die rechts stehende sein, das heisst den getrennten Substanzen muss ebenso viel Wärme entzogen werden, wie den vereinten bei gleicher Temperaturänderung, oder es muss, wenn ein Unterschied vorhanden ist, dieser von der Temperatur unabhängig sein. In den meisten Fällen aber ist für Lösungen die links stehende Grösse negativ, somit $\frac{dQ}{d\vartheta}$ positiv, es wächst also jener Wärmeunterschied mit wachsender Temperatur. Darauf hat Kirchhoff hingewiesen in einer Untersuchung, auf die wir bald zu sprechen kommen.

Der obigen Formel können wir noch eine andere Deutung geben. Q und Q' beziehen sich ausser auf Temperaturerniedrigung auch auf andere Wirkungen. Diese anderen Wirkungen werden bei Q und bei Q' darin verschieden sein, dass Q' auch noch die Arbeit bei der Lösung selbst übernimmt; nennen wir den entsprechenden Theil von Q', bezogen auf Masseneinheit $-\lambda$, so haben wir hiernach

$$Q' - Q = -(M_1 + M_2)\lambda,$$

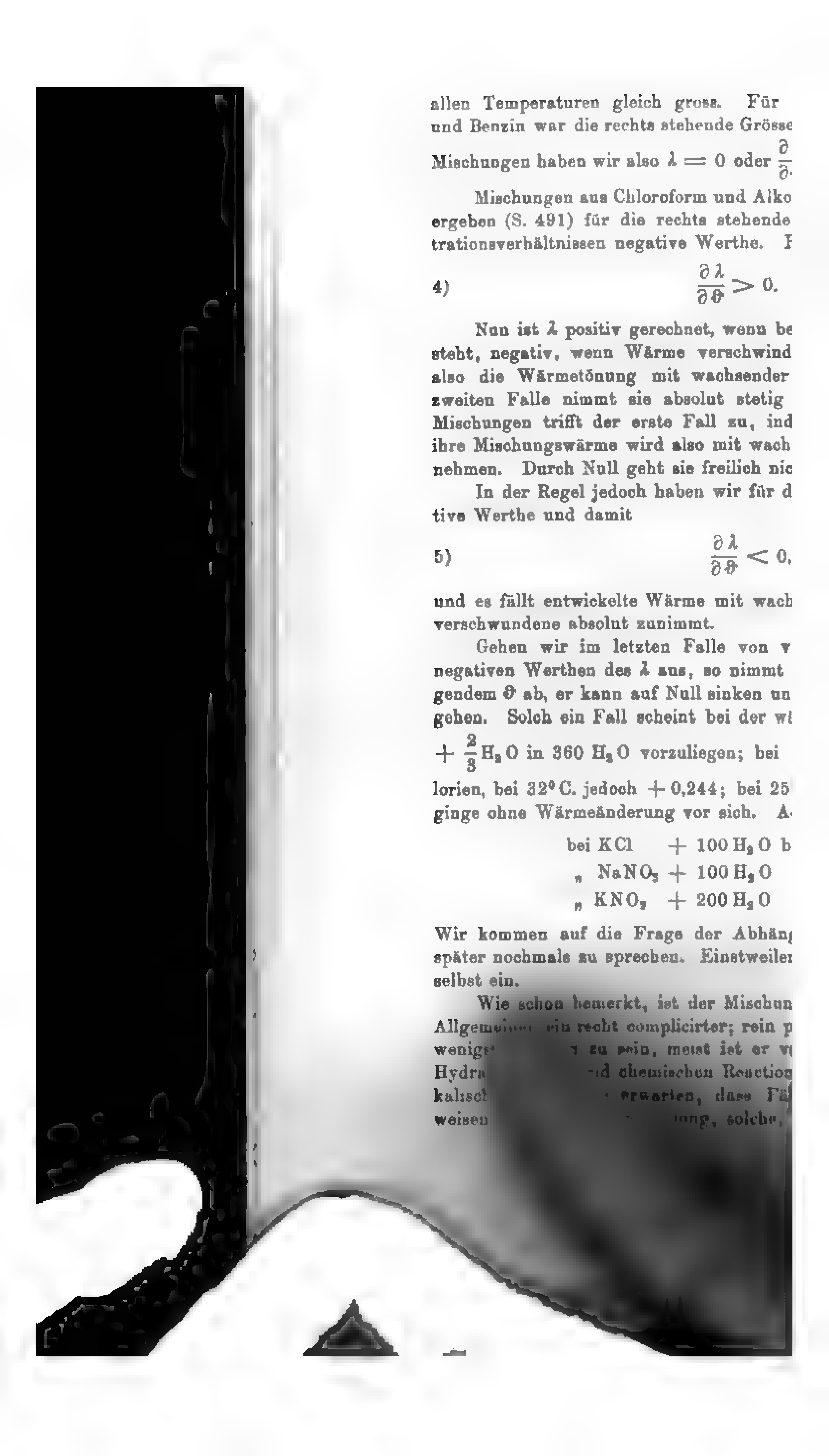
und es wird

$$2)\qquad -\frac{\partial\lambda}{\partial\vartheta} = \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{M_1 + M_2} - c.$$

Hiernach haben wir in allen Fällen, in denen die specifische Wärme der Lösung additiv aus den specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile sich zusammensetzt,

$$3)\qquad \frac{\partial\lambda}{\partial\vartheta} = 0,$$

also ist dann bei der Bildung von 1 g Lösung entweder gar keine Wärmeänderung vorhanden, oder wenn eine solche besteht, ist sie unter



allen Temperaturen gleich gross. Für
und Benzin war die rechts stehende Grösse
Mischungen haben wir also $\lambda = 0$ oder $\frac{\partial}{\partial}$

Mischungen aus Chloroform und Alko
ergeben (S. 491) für die rechts stehende
trationsverhältnissen negative Werthe. F

4) $$\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} > 0.$$

Nun ist λ positiv gerechnet, wenn be
steht, negativ, wenn Wärme verschwind
also die Wärmetönung mit wachsender
zweiten Falle nimmt sie absolut stetig
Mischungen trifft der erste Fall zu, ind
ihre Mischungswärme wird also mit wach
nehmen. Durch Null geht sie freilich nic

In der Regel jedoch haben wir für d
tive Werthe und damit

5) $$\frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} < 0,$$

und es fällt entwickelte Wärme mit wach
verschwundene absolut zunimmt.

Gehen wir im letzten Falle von v
negativen Werthen des λ aus, so nimmt
gendem ϑ ab, er kann auf Null sinken un
gehen. Solch ein Fall scheint bei der w
$+ \frac{2}{3} H_2O$ in 360 H_2O vorzuliegen; bei
lorien, bei 32° C. jedoch + 0,244; bei 25
ginge ohne Wärmeänderung vor sich. A

bei $KCl + 100 H_2O$ b
„ $NaNO_3 + 100 H_2O$
„ $KNO_3 + 200 H_2O$

Wir kommen auf die Frage der Abhän
später nochmals zu sprechen. Einstweilen
selbst ein.

Wie schon bemerkt, ist der Mischun
Allgemeinen ein recht complicirter; rein p
wenigs[illegible] zu sein, meist ist er v
Hydra[illegible]d chemischen Reaction
kalisch[illegible] erwarten, dass Fä
weisen [illegible]ung, solche,

mit Wärmeverbrauch verbunden sein werden. Kommen jedoch Dissociationen vor, so kann auch bei Contraction Wärme verbraucht werden. Finden andererseits chemische Veränderungen statt, so kann auch bei Dilatation Wärme entstehen. Da die beobachtete Wärmetönung das Ergebniss aller Einzelwärmen ist, so vermag man aus der Grösse und dem Sinn derselben allein noch nicht auf den Vorgang zu schliessen. Doch wäre man geneigt, mit Alexejew[1]) zu folgern, dass das Lösen an sich unter Wärmeverbrauch stattfindet, indem eben die Zertheilung eine Arbeit bedingt. Geben dann die abgelösten Theilchen in das Lösungsmittel, so kann, wenn sich die Molekeln dadurch alle einander nähern, wie durch Compression, Wärme entstehen; überwiegt diese den Wärmeverbrauch, so erscheint die Wärmetönung als entstehende Wärme. Wie die Contraction wirken chemische Bindungen, wie das Lösen chemische Zersetzungen. Und so lässt sich nichts voraussagen. Nach Bussy und Buignet (S. 460) ist das Mischen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff mit einem Wärmeverbrauch verbunden. Sind n_1, n_2 die Zahlenäquivalente des Schwefelkohlenstoffs bezw. des Alkohols, so fanden sie bei gewöhlicher Temperatur als Temperaturerniedrigung $\Delta\vartheta$

n_1 . . .	1	1	1	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	2	3	4	5	6
n_2 . . .	3	2	$1\frac{1}{2}$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Delta\vartheta$ . . .	2,70	3,70	4,20	5,00	5,40	5,55	5,90	5,85	5,60	5,50	5,45 °C.

Der Wärmeverbrauch nimmt mit wachsendem Schwefelkohlenstoffgehalt bis zu einem Maximum (wo auf 2 Molekeln CS_2 1 Molekel C_2H_6O kommt) zu und fällt dann wieder. Wie weit er fällt, und ob er zuletzt in eine Wärmeentwickelung übergeht, lässt sich nicht sagen. Hier ist eine doppelte Ursache für den Gang vorhanden, das Lösen als solches, und die mit dem Vertheilen der Flüssigkeiten in einander verbundene Dilatation (S. 461). Nach Alexejew[2]) soll Wärmeverbrauch auch stattfinden beim Mischen von Benzol mit Toluol. Bei 14° C. Mischungstemperatur trat das Maximum des Wärmeverbrauchs (gegen 200 Calorien) auf, wenn die Substanzen zu gleichen Theilen zusammengebracht wurden. Ebenso bei Anilin und Wasser, Phenol und Wasser. Ich weiss nicht, ob bei diesen Mischungen Contraction oder Dilatation stattfindet. Ist das erstere der Fall, so muss die Zertheilungswärme die Contractionswärme überwiegen. Positive Wärmetönung zeigen, wie bekannt, Lösungen von Alkohol in Wasser. Interessant ist das Verhalten der Mischungen von Chloroform und Alkohol: bei überwiegendem Chloroformgehalt tritt Temperaturerniedrigung, bei überwiegendem Alkoholgehalt Temperaturerhöhung ein. Bezeichnen wir erstere mit $-\Delta\vartheta$, letztere mit $+\Delta\vartheta$ und beziehen n_1 auf Chloroform, n_2 auf Alkohol, so ist nach Bussy und Buignet

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 28, S. 327 ff.
[2]) l. c., S. 322.

n_2	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	[illegible]
λ	[illegible]	[illegible]	24	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	−17.41	+4.6	+4.7	+4.5	[illegible]

Also Lösungen von Alkohol in Chloroform sind mit Wärmeverbrau[illegible] solche von Chloroform in Alkohol mit Wärmeentwickelung verbunde[illegible] In der Molekelnzahl ungefähr in der Mitte stehen die Lösungen, [illegible] ohne Temperaturänderung sich herstellen. Wie entscheidend h[illegible] gerade die Molekelnzahl ist, sieht man daran, dass diese Lösung 77.[illegible] Chloroform und 22.4 g Alkohol enthält, also keineswegs gleiche Meng[illegible] Trotz des Zeichenwechsels der Temperaturänderung mischen si[illegible] Chloroform und Alkohol stets unter Contraction, wenn auch die Co[illegible]traction grösser ist für Mischungen, die unter Wärmeentwickelung v[illegible] sich gehen. Hier muss der Einfluss der Contraction in chlorofor[illegible]reichen Mischungen durch den der Zertheilung überwogen werden.

Die Lösung von Salzen in Wasser ist bald mit Wärmeen[illegible]wickelung, bald mit Wärmeverbrauch verbunden. Unter 270 Angab[illegible] in Winkelmann's Encyklopädie der Physik finde ich 166 als Wärm[illegible]verbrauch, 107 als Wärmeentwickelung gekennzeichnet, also ein V[illegible]hältniss von etwa 60 zu 40 Proc. Salze von Eisen und ihm nah[illegible]stehenden Elementen gaben durchschnittlich positive Wärmetönu[illegible] doch bilden Nickel und Kobalt eine Ausnahme. Viel lässt sich [illegible] den Zahlen kaum entnehmen. So kommt es darauf an, ob ein S[illegible] als Hydrat oder als Anhydrid gelöst ist. $NiCl_2 + 6H_2O$ giebt λ [illegible] — 1.16, $NiCl_2$ allein λ = + 19.17, aber $CuCl_2 + 2H_2O$ giebt λ [illegible] + 4.21 und $CuCl_2$ allein λ = + 11.08. Im Allgemeinen schein[illegible] die Hydrate die kleinere Wärmeentwickelung zu geben, die auch [illegible] einen Wärmeverbrauch übergehen kann. So haben wir

	$MnSO_4$	$MnSO_4 + 1H_2O$	$MnSO_4 + 5H_2O$	$MnSO_4 + 6H$[illegible]
λ =	+ 13.3	+ 7.3	0.0	— 1.9

Das ist auch ganz verständlich, da die Anhydride in der Lösung [illegible] hydratisirt werden, wodurch Wärme frei wird, und Hydrate sich [illegible] [illegible] was Wärmeverbrauch bedingt. Für letzteres [illegible] [illegible]



(Dilatation zeigen NH_4Cl, NH_4Br, NH_4NO_3). Die Angaben gelten für etwa 18° C. und starke Verdünnung (200 und mehr Molekeln Wasser auf eine Molekel Salz).

Mit wachsendem Gehalt an Salz nimmt die Lösungswärme bei Nichthydraten im Allgemeinen ab. So hat man nach Bindel[1]) für wässerige Lösungen von

$MgSO_4$	n:	50	20	18	16	15	13	12	11
	λ:	+ 5287	+ 5106	+ 5041	+ 4987	+ 4942	+ 4773	+ 4724	+ 4617

$KClO_3$	n:	100	60	50	40	30	20
	λ:	— 6820	— 6457	— 6417	— 6283	— 6166	— 6008

Die Regel gilt also für Wärmeentwickelung wie für Wärmeverbrauch. Winkelmann's Untersuchungen bestätigen das im Allgemeinen[2]). Zugleich zeigen sie, dass die Abhängigkeit von der Concentration mit wachsender Temperatur stark abnehmen muss. So ist

für NaCl $\begin{cases} \text{bei } 0^0\text{: } \lambda = -32{,}1 + 1{,}83\,y - 0{,}0687\,y^2 \\ \text{„ } 50^0\text{: } \lambda = -6{,}41 + 0{,}07\,y. \end{cases}$

y bedeutet Gewichtsprocente Salz. Aehnlich

für $NaNO_3$ $\begin{cases} \text{bei } 0^0\text{: } \lambda = -58{,}1 + 0{,}52\,y - 0{,}0026\,y^2 \\ \text{„ } 50^0\text{: } \lambda = -45{,}1 + 0{,}12\,y. \end{cases}$

Wenn die Lösung eines Nichthydrats, welche bei ihrem Entstehen Wärme entwickelt hat, verdünnt wird, so wird Wärme entstehen können; war ihre Herstellung mit Wärmeverbrauch verbunden, so wird bei der Verdünnung Wärme verschwinden können. Man nennt diese Wärme Verdünnungswärme. Die obigen Beispiele für die Lösungen von $MgSO_4$ und $KClO_3$ thun die Verhältnisse für diese Wärmen hinlänglich dar. Verdünnt man die Lösungen von $MgSO_4$ immer auf 50 Molekeln Wasser für eine Molekel Salz und die von $KClO_3$ immer auf 100, so sind die Verdünnungswärmen Δ die Differenzen der angegebenen Lösungswärmen und sie betragen

für $MgSO_4$	n:	20	18	16	15	13	12	11
	Δ:	+ 181	+ 246	+ 300	+ 345	+ 514	+ 563	+ 670

für $KlCO_3$	n:	60	50	40	30	20
	Δ:	— 363	— 403	— 537	— 654	— 812

Die Zahlen wachsen absolut sehr stark mit zunehmender Concentration der zu verdünnenden Lösung, und das trifft in vielen Fällen zu.

Die letzten Regeln gelten anscheinend nicht für Lösungen von Hydraten, bei diesen nimmt die Wärmetönung absolut zu mit wachsendem Salzgehalt und ist die Verdünnungswärme deshalb von entgegengesetztem Zeichen wie die Lösungswärme. So ist

---

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 40, S. 393.
[2]) Encyklopädie der Physik, Bd. 2, II, S. 643.

Zwischen der Lösungswärme einer Substanz und ihrer Löslichkeit besteht eine Beziehung, die Herr Braun abgeleitet hat[1]. Eine Lösung und ihr Salz mögen sich neben einander befinden, p, ϑ, v' seien Temperatur, Druck und Volumen, U' bedeute die innere Energie des ganzen Systems von Salz und Lösung. Wir führen eine Wärmemenge dQ zu, wodurch p, ϑ, v', U' sich ändern, dann ist

$$J\,d\,Q = \left(p\frac{\partial v'}{\partial p} + \frac{\partial U'}{\partial p}\right)dp + \left(p\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U'}{\partial \vartheta}\right)d\vartheta.$$

Nach Zuführung der Wärme und Aenderung von p, ϑ, v', U' wird Salz in die Lösung eintreten. Dieses soll so geschehen, dass, wenn die gleiche Wärme entzogen wird, p, ϑ, v', U' auf ihre früheren Werthe zurückgehen und die gleiche Salzmenge sich wieder ausscheidet, also der Vorgang soll umkehrbar sein. Alsdann ist $\frac{dQ}{\vartheta}$ ein vollständiges Differential, und wir haben

6) $$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[\frac{1}{\vartheta}\left(p\frac{\partial v'}{\partial p} + \frac{\partial U'}{\partial p}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{\vartheta}\left(p\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U'}{\partial \vartheta}\right)\right],$$

woraus folgt

7) $$p\frac{\partial v'}{\partial p} + \frac{\partial U'}{\partial p} + \vartheta\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} = 0.$$

Nun haben wir unter Benutzung früherer Bezeichnungen, indem die Indices 1, 2 auf das Salz, bezw. die Lösung bezogen werden

$$\frac{\partial v'}{\partial p} = M_1\frac{\partial v_1}{\partial p} + M_2\frac{\partial v_2}{\partial p} + (v_1 - v_2)\frac{\partial M_1}{\partial p},$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} = M_1\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + M_2\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} + (v_1 - v_2)\frac{\partial M_1}{\partial \vartheta}.$$

Herr Braun setzt unmittelbar an

$$\frac{\partial v'}{\partial p} = M_1\frac{\partial v_1}{\partial p} + M_2\frac{\partial v_2}{\partial p} + \nu\,\varepsilon\,M_2\,v_1,$$

$$\frac{\partial v'}{\partial \vartheta} = M_1\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + M_2\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} + \nu\,\eta\,M_2\,v_1,$$

also sollte sein

8) $$\nu\,\varepsilon = \frac{v_1 - v_2}{v_1}\,\frac{1}{M_2}\,\frac{\partial M_1}{\partial p}, \qquad \nu\,\eta = \frac{v_1 - v_2}{v_1}\,\frac{1}{M_2}\,\frac{\partial M_1}{\partial \vartheta},$$

woselbst

9) $$\nu = \frac{v_1 - v_2}{v_1}$$

ist.

[1] Wiedem. Ann., Bd. 30, S. 250 ff., Bd. 36, S. 591.

Weiter haben wir

$$\frac{\partial U'}{\partial p} = M_1 \frac{\partial U_1}{\partial p} + M_2 \frac{\partial U_2}{\partial p} + (U_1 - U_2)\frac{\partial M_1}{\partial p}.$$

also

$$\frac{\partial U'}{\partial p} = M_1 \frac{\partial U_1}{\partial p} + M_2 \frac{\partial U_2}{\partial p} + M_2 (U_1 - U_2)\,\varepsilon.$$

Vergleichen wir den Lösungsprocess mit dem Schmelzprocess, so haben wir nach Analogie der Gleichung 4) auf S. 228 dieses Bandes zu setzen

10) $$U_1 - U_2 = - J\lambda$$

und es ist λ die innere Lösungswärme, entsprechend der inneren Schmelzwärme.

Hiernach geht Gleichung 7) über in

11) $$M_1\left(p\frac{\partial v_1}{\partial p} + \vartheta\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U_1}{\partial p}\right) + M_2\left(p\frac{\partial v_2}{\partial p} + \vartheta\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U_2}{\partial p}\right)$$
$$+ \nu(p\varepsilon + \vartheta\eta) M_2 v_1 - J\lambda M_2 \varepsilon = 0.$$

Da die Factoren von M_1, M_2 in der ersten Zeile einzeln Null sind, so bleibt

12) $$\varepsilon(J\lambda - \nu p v_1) = \vartheta\nu\eta v_1.$$

In Folge des Werthes von ν ist noch

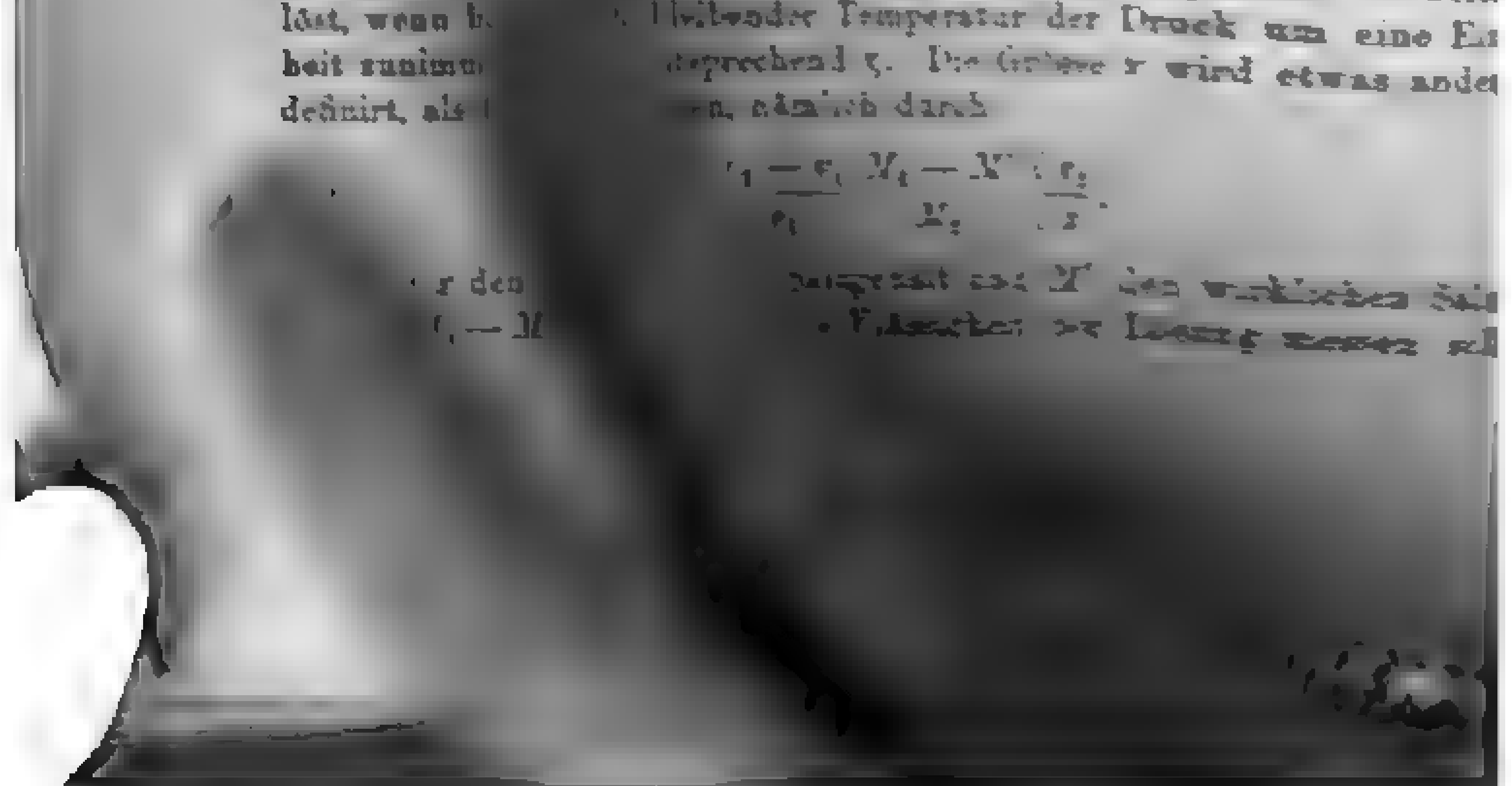
13) $$J\lambda - \nu p v_1 = J\lambda - p(v_1 - v_2),$$

somit die ganze latente Lösungswärme. Nennen wir sie L, so wird auch

14) $$\varepsilon L = \eta\vartheta\nu v_1.$$

Das ist die Hauptgleichung, zu der Herr **Braun** gelangt, sie gilt für alle beliebigen Lösungs- und Mischungsvorgänge. Nun aber ihre physikalische Bedeutung. Es ist

15) $$\varepsilon = \frac{1}{M_2}\frac{\partial M_1}{\partial p}, \qquad \eta = \frac{1}{M_2}\frac{\partial M_1}{\partial \vartheta}.$$



Demnach definirt er ε als die Menge Salz, welche sich in 1 g gesättigter Lösung [illegible] unter dem Druck p und der Temperatur ϑ weiter löst, wenn b[illegible] bleibender Temperatur der Druck um eine Einheit zunimmt [illegible] entsprechend η. Die Grösse ν wird etwas anders definirt, als [illegible], nämlich durch

[illegible]

[illegible]

Will man nämlich der Veränderung der einzelnen Grössen in Folge der Aenderung der Concentration noch besonders Rechnung tragen und demnach die bisher angegebenen Differentialquotienten auf die Aenderung allein von Druck und Temperatur beschränken, so hat man zu beachten, dass Concentrationsänderungen nur auf die Lösung Bezug haben, also nur die Grössen v_2, U_2 beeinflussen können. Es wird dann zunächst beispielsweise

$$\frac{\partial v'}{\partial p} = \left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right) + \frac{\partial v'}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial p}, \tag{17}$$

woselbst $\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)$ sich nur auf die Abhängigkeit des Volumens von p überhaupt bezieht. x soll den Procentgehalt der Lösung an Salz bedeuten. Ist die Masse Salz in der Lösung M', so soll also sein

$$x = \frac{M'}{M_2}. \tag{18}$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial x}{\partial p} = \frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right) - \frac{M'}{M_2^2}\left(\frac{\partial M_2}{\partial p}\right) = \frac{M_2\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right) + M'\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right)}{M_2^2},$$

und weil

$$\left(\frac{\partial M'}{\partial p}\right) = -\left(\frac{\partial M_1}{\partial p}\right)$$

sein muss

$$\frac{\partial x}{\partial p} = \frac{M_2 - M'}{M_2}\frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial M_1}{\partial p}\right). \tag{19}$$

Ferner haben wir

$$\frac{\partial v'}{\partial x} = M_2\frac{\partial v_2}{\partial x}, \tag{20}$$

also:

$$\frac{\partial v'}{\partial p} = M_1\left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right) + M_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right) + M_2 v_1\left(\frac{v_1 - v_2}{v_1} + \frac{M_2 - M'}{M_2 v_1}\frac{\partial v_2}{\partial x}\right)\frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial M_1}{\partial p}\right), \tag{21}$$

wodurch **Braun's** Werth für v verificirt ist[1]).

Analog erhält man zur Definition von λ

$$-J\lambda = U_1 - U_2 + \frac{M_2 - M'}{M_2}\frac{\partial U_2}{\partial x}. \tag{22}$$

[1]) Bis auf das Zeichen von $\frac{v_1 - v_2}{v_1}$, welches bei Braun negativ ist, was nach den späteren Rechnungen für einen Druckfehler halten muss.

Die Braun'sche Gleichung 12) verknüpft, wie bemerkt, die Lösungswärme mit der Löslichkeit, erstere ist bestimmt durch λ, letztere durch die Grössen ε, η, je nachdem es sich um Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck oder mit der Temperatur handelt. Zu beachten ist aber, dass sie sich auf gesättigte Lösungen bezieht, weil sie ohne Zuhülfenahme irgend anderer Vorgänge Gleichgewicht zwischen Salz und Lösungsmittel voraussetzt. Es ist nach ihr

$$23)\qquad \frac{\varepsilon}{\eta} = \frac{1}{L}\,\vartheta\,(v_L - v_S),$$

falls in den ε, η dem Einfluss der Concentration Rechnung getragen ist, und

$$24)\qquad \frac{(\varepsilon)}{(\eta)} = \frac{1}{L}\,\vartheta\left(v_L - v_S + \frac{M_L - M_{SL}}{M_L v_S}\,\frac{\partial v_L}{\partial x}\right),$$

falls die ε, η sich nur auf Aenderung des Druckes und der Temperatur beziehen. Die Indices S (Salz), L (Lösung), SL (Salz in Lösung) sind an Stelle der Indices 1, 2 und den Accent gewählt, um die Formel klarer zu stellen. Folgende Berechnung nach Braun für Kochsalz diene als Beispiel. L in Calorien fand der Genannte für gesättigte Kochsalzlösung gleich $-2{,}0$, v_1 nimmt er, weil das specifische Gewicht des Kochsalzes 2,15 beträgt, gleich 0,4615. Für $\eta = \frac{1}{M_S}\frac{\partial M_S}{\partial \vartheta}$ ergiebt sich ihm aus Versuchen von Poggiale über die Löslichkeit des Salzes bei verschiedenen Temperaturen 0,000 222, v soll nach Gerlach's Angaben für eine 25 proc. Kochsalzlösung sein $-0{,}177$. Daraus findet sich, wenn im Uebrigen L, η, v_S als von p unabhängig angesehen werden, bei $\vartheta = 273^0$

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= +\,0{,}000\,061 \quad \text{für } p = 0 \text{ Atm.}\\
&= +\,0{,}000\,062 \quad \text{„}\ \ p = 100 \ \text{„}\\
&= +\,0{,}000\,061 \quad \text{„}\ \ p = 500 \ \text{„}\\
&= +\,0{,}000\,033 \quad \text{„}\ \ p = 1000 \ \text{„}\\
&= \quad 0 \qquad\qquad\ \text{„}\ \ p = 1580 \ \text{„}
\end{aligned}$$

Bei Drucksteigerung würde gesättigte Kochsalzlösung noch weiteres Salz aufnehmen. Auch für Lösungen von Alaun und schwefelsaurem Natronhydrat berechnet Braun Löslichkeitszunahme mit steigendem Druck. Dagegen findet er für Salmiak Löslichkeitsabnahme. Diese Voraussagungen seiner Theorie hat Herr Braun durch unmittelbare Versuche bestätigt gefunden. Krystalle von Kochsalz, Alaun, schwefelsaurem Natron, in [illegible] Lösung von ihnen gebracht und gewissen [illegible] Monate, hatten sich also weiter gel[illegible] aus [illegible] der Salmiaklösung bei Druck [illegible]

Wie [illegible] für Lösungen

fester Körper, sondern überhaupt für Lösungen, welche einen Sättigungspunkt haben (also sich unterhalb der kritischen Lösungstemperatur befinden). Haben sie keinen Sättigungspunkt, so besteht kein Gleichgewicht, bis alle Substanz sich ganz in einander gelöst hat, und die Theorie wird wesenlos. Bei Lösungen fester Substanzen wird $v_1 - v_2$ im Allgemeinen negativ sein, das Zeichen von $\frac{(\varepsilon)}{(\eta)}$ hängt also ab von dem von L. Da η in der Regel ebenfalls positiv ist, wird die Löslichkeit einer Substanz mit wachsendem Druck zunehmen oder abnehmen, je nachdem das Lösen unter den betreffenden Verhältnissen mit Erwärmung oder mit Abkühlung verbunden ist. Das Umgekehrte findet statt, wenn die sich lösende Substanz ein geringeres specifisches Gewicht hat, wie die gesättigte Lösung von ihr.

Auf die Beziehungen der Lösungswärme zu anderen Eigenschaften der Mischungen und Lösungen kommen wir bald und in den anderen Abschnitten zu sprechen. Hier setzen wir zunächst Kirchhoff's Theorie der Lösungs-, eigentlich Verdünnungswärme aus einander. Es war diese Theorie, wenn sie auch später, als die Wissenschaft so eigenartige neue Bahnen einschlug, in ihrer Bedeutung etwas hat eingeschränkt werden müssen, gleichwohl die Grundlage des ganzen Wissensgebietes über Lösungen und Mischungen. Ich stelle sie daher zunächst so dar, wie der Urheber selbst sie in seinen Vorlesungen gegeben hat.

In einem Cylinder möge sich die Masse M'', Schwefelsäure, darüber und von dieser durch eine für Schwefelsäure undurchdringliche Membran getrennt, die Masse M', Wasser, befinden. Das Wasser sei abgeschlossen durch einen reibungslos gehenden Kolben und letzterer so belastet, dass er der Spannung des Wasserdampfes, die p' heissen soll, gerade das Gleichgewicht hält. Die Temperatur sei ϑ und bleibe stets auf dieser Höhe, der ganze Vorgang sei also isothermisch.

Wir ziehen den Kolben allmählich so hoch, dass alles Wasser verdampft; wird die Dampfmenge zu irgend einer Zeit durch x gemessen, so wächst also x von 0 bis M'. Die Aenderung der inneren Energie ist nach 24_2) und 28) auf S. 429 des ersten Bandes:

$$25)\qquad \Delta U^1 = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v'_1 - v'_2)\, M',$$

wo v'_1 das specifische Volumen des Dampfes, v'_2 dasjenige des Wassers, beides bei dem Druck p' und der Temperatur ϑ ist.

Die Dampfspannung des Wassers über der Schwefelsäure ist erfahrungsmässig geringer als die über reinem Wasser. Wir ziehen [illegible] r, bis der Wasserdampf diese Spannung π über [illegible] nommen hat. Die Energieänderung ist jetzt

$\varDelta U^2 = \int\limits_{p'}^{\pi} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta dp$. Bezeichnet σ' das specifische Volumen des Dam
zu irgend einer Zeit unter dem Druck p und der Temperatur ϑ, haben wir zufolge 47) auf S. 84 und 59) auf S. 86 von Bd. I.:

$$26)\qquad \varDelta U^2 = -M' \int\limits_{p'}^{\pi} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Jetzt beseitigen wir die Scheidewand zwischen Wasserdampf Schwefelsäure und drücken den Stempel abwärts. Dadurch w der Wasserdampf in die Schwefelsäure gepresst. Indem sich auf d Weise die Schwefelsäure verdünnt, wird der Druck des Wasserdam über ihr erfahrungsmässig grösser, π bleibt also nicht erhalten u man hat in der Energieänderung, die nunmehr wird

$$27_1)\qquad \varDelta U^3 = -\int dx \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right) \frac{\partial v}{\partial x} M',$$

die Abhängigkeit des π von x zu berücksichtigen. Nimmt man a M' klein, so dass die Verdünnung der Schwefelsäure gering ausfä so darf man diese Abhängigkeit ausser Acht lassen und bekommt

$$27_2)\qquad \varDelta U^3 = -\left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right) [(v_1) - (v_2)]\, M'.$$

(v_1) bedeutet das specifische Volumen des Wasserdampfes bei d Druck π und der Temperatur ϑ, (v_2) soll wohl das Volumen der z letzt entstehenden Schwefelsäuremischung sein, worüber sich Kirc hoff nicht auslässt.

Die gesammte Aenderung der Energie ist

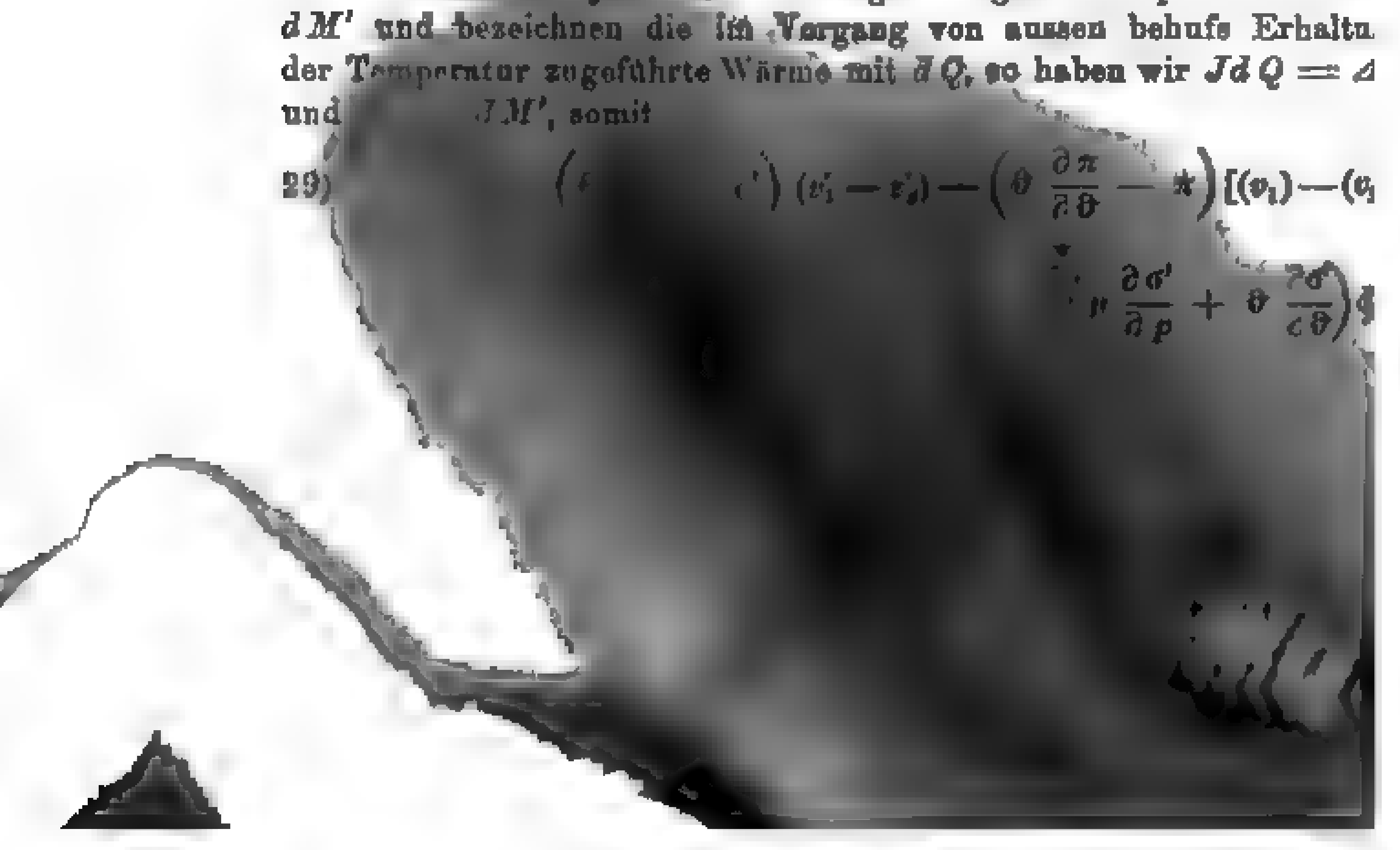
$$28)\quad \varDelta U = \left[\left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1' - v_2') - \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right)[(v_1) - (v \right.$$

$$\left. - \int\limits_{p'}^{\pi} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp \right] M$$

Wir ersetzen jetzt M' der obigen Angabe entsprechend dur dM' und bezeichnen die im Vorgang von aussen behufs Erhaltu der Temperatur zugeführte Wärme mit ∂Q, so haben wir $J d Q = \varDelta$ und ... JM', somit

$$29)\qquad \ldots \left(\vartheta \ldots p'\right)(v_1' - v_2') - \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi\right)[(v_1) - (v_2 \ldots$$

$$\ldots \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) \ldots$$



Das ist die allgemeine Kirchhoff'sche Gleichung für den Wärmevorgang und sie verbindet das Resultat mit Dampfspannungen. Um sie anwenden zu können, werden, wie üblich, die v_2 gegen die v_1 vernachlässigt. Setzt man $v_1' = \sigma'$, $(v_1) = (\sigma)$, so wird dann

$$30)\quad \frac{J\,d\,Q}{d\,M'} = \left(\vartheta\frac{\partial p'}{\partial\vartheta} - p'\right)\sigma' - \left(\vartheta\frac{\partial \pi}{\partial\vartheta} - \pi\right)(\sigma) - \int\limits_{p}^{\pi}\left(p\,\frac{\partial\sigma'}{\partial p} + \vartheta\frac{\partial\sigma'}{\partial\vartheta}\right)d\,p.$$

Weiter wird angenommen, dass der Wasserdampf während des ganzen Vorganges sich wie ein ideales Gas verhält, dann ist

$$p\sigma' = R\vartheta,$$

somit

$$p\,\frac{\partial\sigma'}{\partial p} + \vartheta\,\frac{\partial\sigma'}{\partial\vartheta} = -\,\sigma' + \sigma' = 0,$$

$$p'\sigma' = \pi(\sigma),\quad \frac{\partial p'}{\partial\vartheta}\,\vartheta'\sigma = R\vartheta^2\frac{1}{p'}\,\frac{\partial p'}{\partial\vartheta},\quad \frac{\partial\pi}{\partial\vartheta}\,\vartheta(\sigma) = R\vartheta^2\frac{1}{\pi}\,\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta},$$

also

$$31)\qquad \frac{J\,d\,Q}{d\,M'} = -\,R\vartheta^2\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(log\,\frac{\pi}{p'}\right).$$

$d\,Q$ ist das Negative der beim Verdünnungsprocess entwickelten Wärme; nennen wir letztere $\varDelta'$, so wird hiernach

$$32)\qquad \frac{J\,d\,\varDelta'}{d\,M'} = R\vartheta^2\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(log\,\frac{\pi}{p'}\right).$$

Kirchhoff bemerkt, dass die Entwickelung auch auf die Lösung von Salzen übertragen werden kann, vermuthlich, indem man sich die Salze verflüchtigt denkt und ihre Dämpfe in das Lösungsmittel presst, oder, indem man sie aufs Feinste zertheilt und die Dämpfe des Lösungsmittels in sie presst. Die Richtigkeit der Ableitung und ihre Erweiterungsfähigkeit sind viel angezweifelt worden. Die grössten Bedenken muss die Berechnung der Energie $\varDelta\,U^3$ erregen, weil nicht zu ersehen ist, inwiefern in ihr die Auflösung des Wassers in der Schwefelsäure berücksichtigt ist, sie betrifft lediglich Condensation des Wassers unter dem Drucke π und würde auch bestehen bleiben, wenn statt der auflösenden Substanz Schwefelsäure, unterhalb des Wassers sich die nicht auflösende Substanz Oel befände, nur dass dann v_2' nicht mehr das specifische Volumen der Lösung, sondern das des Wassers selbst bedeuten würde. Es fehlt in der Energie $\varDelta\,U^3$ etwas, was der Vertheilung der Wassermenge auf die ganze Schwefelsäure Rechnung trüge. Das Volumen des Wassers nach der Auflösung in der Schwefelsäure hängt gar nicht ab von seiner Menge, ist also gar nicht $M'v_2'$, sondern gleich dem Volumen der Schwefelsäurelösung überhaupt. Kennt man dieses Volumen v_L', so würde es sich also mindestens zu-

erst um eine Compression des Dampfes vom Volumen $M' v_1$. nicht zu Volumen $M' v'_2$, sondem zu dem v_L, welches auch $M'' v''$ gleich gesetzt werden kann, falls M'' die Masse der Lösung, v'' das specifische Volumen derselben ist. Also hätte man zuerst für ein kleines M'

$$\Delta U^3 = - \left(\vartheta \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} - \pi \right) \left[(v_1) - v'' \frac{M''}{M'} \right] M' \tag{33}$$

und hier ist zwar abermals v'' gegen (v_1) klein; aber, weil M' so klein sein soll, kann $v'' \frac{M''}{M'} = v'' \frac{M''}{d M}$ gross, selbst gegen (v_1), sein. Eine zweite Bedingung für die Gültigkeit der Kirchhoff'schen Gleichung wäre also, dass auch die Masse der Schwefelsäure klein ist, d. h. dass es sich um Lösungen schwachen bis mittleren Procentgehaltes handelt, ohne dass dieses die Bedingung erschöpft. Auch so jedoch scheint mir die Berechnung von ΔU^3 noch nicht hinzureichen, es fehlt noch die Wirkung auf die Schwefelsäure. Der bei der Lösung eintretenden Contraction ist nur für das Wasser Rechnung getragen, indem das Endvolumen desselben $M'' v''$ gewählt ist, woselbst v'' als Mittelwerth zwischen dem specifischen Volumen der Schwefelsäurelösung vor der Aufnahme des Wasserdampfes und nach derselben angesehen werden kann. Aber die Schwefelsäure contrahirt sich ebenfalls und auch dies bedingt eine Energieänderung und ist mit Wärmeentwickelung verbunden.

Man wäre versucht, den Kirchhoff'schen Process in anderer Weise zu Ende zu führen. Es giebt nämlich Mischungen, die bei gewissen Concentrationen einen noch geringeren Dampfdruck haben, als selbst der mit dem kleinsten Dampfdruck begabte Bestandtheil. Für solche Mischungen — wir werden Beispiele im nächsten Abschnitte kennen lernen — besteht mitunter ein Minimum des Dampfdruckes, und es wird experimentell und theoretisch bewiesen, dass in diesem Minimum das Dampfgemisch dieselbe Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit (Seite 530). Von einer solchen Mischung denken wir uns die beiden Bestandtheile durch das undurchlässige Diaphragma getrennt, ein Bestandtheil (2) befinde sich unterhalb, der andere oberhalb. Wir verfahren mit dem oberen Bestandtheil, wie früher mit dem Wasser in den beiden ersten Schritten. Im zweiten Schritt dehnen wir den Dampf bis zu einem Drucke aus, welcher jenem Minimaldruck der Mischung entspricht, die herzustellen ist. Diesen Minimaldruck sei $\mathfrak{p}$, so haben wir

$$\Delta U^3 = - M \int_{p}^{\mathfrak{p}} \left(p \frac{\partial \sigma}{\partial p} - \vartheta \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} \right) dp \tag{34}$$

Wenn wir jetzt das Diaphragma entfernen, so wird der Bestandtheil (1) vollständig verdunsten, aber da der Druck seinem eig

Dampfdruck nicht entspricht, wird der Dampf sich wie ungesättigt entwickeln. Darf man die Rechnung so führen, als ob der Dampf zuerst sich seinem Eigendruck p'' entsprechend entwickelt hat und dann sich bis zum Druck $\bar{p}$ gedehnt hat, so würde die Energieänderung sein:

$$35)\quad \varDelta U^3 = \left(\vartheta \frac{\partial p''}{\partial \vartheta} - p''\right)(v_1'' - v_2'')\, M'' - M'' \int_{p''}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma''}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Jetzt können wir das Dampfgemisch condensiren, da es sich nunmehr zu einer einheitlichen Flüssigkeit niederschlägt, der gewünschten Mischung. Wir haben dann als vierte Energie, wenn die Grössen für die Mischung überstrichen werden:

$$36)\quad \varDelta U^4 = -\left(\vartheta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \vartheta} - \bar{p}\right)(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)(M' + M'') = -\left(\vartheta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \vartheta} - \bar{p}\right)(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)\,\overline{M}.$$

Hier kann man M' und M'' endlich nehmen, wenn auch bei Flüssigkeiten, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen, nicht beliebig gross. Die ganze Energieänderung wird:

$$37)\quad \varDelta U = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1' - v_2')\, M' + \left(\vartheta \frac{\partial p''}{\partial \vartheta} - p''\right)(v_1'' - v_2'')\, M'' - \left(\vartheta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \vartheta} - \bar{p}\right)(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)\,\overline{M} - M' \int_{p'}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma'}{\partial p} + \vartheta \frac{\partial \sigma'}{\partial \vartheta}\right) dp - M'' \int_{p'}^{\bar{p}} \left(p \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta} + \vartheta \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta}\right) dp.$$

Zuletzt steht die Lösung allerdings unter dem Druck $\bar{p}$, statt unter dem p'. Wir können den Druck bis p' anwachsen lassen, die Flüssigkeit wird etwas comprimirt, die Energieänderung aber nicht in Rücksicht gezogen. Wieder fallen bei Annahme des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes die beiden Integrale fort, und indem die v_2', v_2'', $\bar{v}_2$ fortgelassen werden, erhält man:

$$38)\quad \varDelta U = \bar{R}\vartheta^2 \left(\frac{M'}{m'} \frac{\partial \log p'}{\partial \vartheta} + \frac{M''}{m''} \frac{\partial \log p''}{\partial \vartheta} - \frac{\overline{M}}{\bar{m}} \frac{\partial \log \bar{p}}{\partial \vartheta}\right) - \bar{R}\vartheta \left(\frac{M'}{m'} + \frac{M''}{m''} - \frac{\overline{M}}{\overline{\overline{m}}}\right).$$

m', m'', $\overline{m}$ sind die Molekulargewichte der Bestandtheile und der Mischung im Dampfzustande. Das mit $\overline{R}\vartheta$ multiplicirte Glied wird man also fortlassen dürfen, falls nicht etwa beim Diffundiren der Dämpfe in einander Dissociationen entstehen. Also wäre

$$39) \quad JQ = \overline{R}\vartheta^2\left(\frac{M'}{m'}\frac{\partial \log p'}{\partial\vartheta} + \frac{M''}{m''}\frac{\partial \log p''}{\partial\vartheta} - \frac{\overline{M}}{\overline{m}}\frac{\partial \log \overline{p}}{\partial\vartheta}\right)$$

oder, indem die Molekelzahlen N', N'', $\overline{N}$ eingeführt werden, wo $\overline{N} = N' + N''$ ist, und indem

$$\frac{N'}{\overline{N}} = x, \quad \frac{N''}{\overline{N}} = 1-x$$

gesetzt wird:

$$40) \quad \frac{JQ}{N'+N''} = \overline{R}\vartheta^2\left(x\frac{\partial \log p'}{\partial\vartheta} + (1-x)\frac{\partial \log p''}{\partial\vartheta} - \frac{\partial \log \overline{p}}{\partial\vartheta}\right)$$

$$= \overline{R}\vartheta^2\left[x\frac{\partial}{\partial\vartheta}\log\left(\frac{p'}{p''}\right) - \frac{\partial}{\partial\vartheta}\log\left(\frac{\overline{p}}{p''}\right)\right].$$

Damit p' und p'' nicht mit den Partialdrucken der Bestandtheile im Dampfgemische verwechselt werden — was sie selbstverständlich nicht sind, will ich sie mit P_1, P_2 bezeichnen; P_1, P_2 bedeuten also die Dampfdrucke bei der betreffenden Temperatur jedes der Bestandtheile für sich. Ausserdem schreibe ich p für $\overline{p}$, dann ist

$$41) \quad \frac{JQ}{N'+N''} = \overline{R}\vartheta^2\left(x\frac{\partial}{\partial\vartheta}\log\frac{P_1}{P_2} - \frac{\partial}{\partial\vartheta}\log\frac{p}{P_2}\right).$$

Dieses scheint mir für den betreffenden Fall die richtigere Formel zu sein, ob und wie weit man sie ausdehnen darf, habe ich nicht ermitteln können.

Einen anderen Weg, auf den ich bald zu sprechen komme, der aber eben keine endliche Gleichung ergiebt, hat Herr Duhem eingeschlagen. Zuvor weise ich nach, dass die Kirchhoff'sche Gleichung als Näherungsformel auch aus den im Abschnitt 69 entwickelten Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet werden kann. In Betracht kommt die Formel, welche die Wärmetönung enthält, also die unter 54) auf S. 311 oder vielmehr, da es sich um Vorgänge handelt, bei denen die Substanzen ihre Beschaffenheit nicht ändern sollen, die einfachere 55). Die Ableitung rührt von Herrn Planck her, sie gilt nur für Lösungen nicht flüssiger Stoffe und ferner auch nur für gesättigte Lösungen, d. h. für solche, aus welchen vom gelösten Stoffe so viel ausfällt, wenn man das Lösungsmittel etwas verdampft, dass die Concentration erhalten bleibt. Es seien also bei einander als feste Phase ein Theil des gelösten Stoffes, als flüssige eine gesättigte Lösung dieses Stoffes, als dampfförmige der Dampf des Lösungsmittels. Die Masse

des festen Stoffes sei M''', die Masse des Dampfes M'', die der Lösung M', bestehend aus M_1' Lösungsmittel und M_2' gelöstem Stoff. Nennt man (λ) die Wärme, welche dem System zugeführt werden muss, damit eine Masseneinheit des Lösungsmittels verdampft, während zugleich so viel vom gelösten Stoff ausfällt, dass die Concentration erhalten bleibt, so ist in der citirten Gleichung 55) zu setzen:

42) $$\delta \bar{Q} = (\lambda)\delta M_1',$$

wenn die Menge $\delta M_1'$ Lösungsmittel verdampft. Sind ferner v''', v'', v' die specifischen Volumina des festen Stoffes, des Dampfes, der Lösung, so hat man

43) $$\delta \bar{v} = \delta(M'''v''') + \delta(M''v'') + \delta(M'v').$$

Die specifischen Volumina selbst sehen wir als unveränderlich an. Dann bleibt

$$\delta \bar{v} = v'''\delta M''' + v''\delta M'' + v'\delta M'.$$

Aber es ist

44) $$\delta M'' = -\delta M_1', \qquad \delta M''' = -\delta M_2',$$

es bleibt also

45_1) $$-\delta \bar{v} = (v''' - v')\delta M_2' + (v'' - v')\delta M_1'.$$

Die Concentration C' definiren wir durch

$$C' = \frac{M_2'}{M_1'},$$

woraus folgt, da C' constant bleiben soll:

$$\delta M_2' = C'\delta M_1'$$

und

45_2) $$-\delta \bar{v} = [(v''' - v')C' + (v'' - v')]\delta M_1',$$

also nach der angegebenen Gleichung:

46) $$-J(\lambda) = \vartheta \frac{d\pi}{d\vartheta}[(v'' - v') + C'(v''' - v')],$$

wo π den Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung bedeutet, wie in der Kirchhoff'schen Auseinandersetzung.

Die bei dem Vorgange geleistete Arbeit ist, wenn von den Volumenänderungen des festen Stoffes und der Lösung abgesehen wird:

$$\delta W = -\pi(v'' - v')\delta M'' = \pi(v'' - v')\delta M_1'.$$

Die Energieänderung beträgt also:

47) $$\delta U'' = J(\lambda)\delta M_1' - \pi(v'' - v')\delta M_1'.$$

Wir bringen nun die verdampfte Wassermenge und das ausgeschiedene Salz in die Lösung zurück, und zwar in folgender Weise. Wir entnehmen aus einem Dampfraume gleicher Temperatur, der aber

nur an das Lösungsmittel grenzt, nicht an die Lösung, und der Folge dessen erfahrungsmässig eine andere Spannung hat als π, sei p', die gleiche Menge Dampf, wie solche früher aus der Lös verdampft ist. Diese condensiren wir zu reinem Wasser. Die Ener änderung ist nach 25)

$$48) \qquad \delta U' = \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1'' - v_2'')\,\delta M_1'.$$

Das Wasser steht unterm Drucke p', wir comprimiren es bis Druck π, was keine merkliche Energieänderung hervorbringt. lösen wir in diesem Wasser die betreffende Menge festen Stoffes und nennen die dabei frei werdende Wärme, bezogen auf die Mas einheit Lösungsmittel, Λ, so ist die ganze Aenderung der Energie

$$49) \qquad \delta U'' = -\left[J\Lambda + \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} - p'\right)(v_1'' - v_2'')\right]\delta M_1'.$$

Da sonst sich nichts geändert hat und alles in den ersten Zus zurückgelangt ist, wenn wir noch die im zweiten Vorgange erha Lösung zu der Lösung nach der Verdampfung thun, so erhalten

$$50) \qquad J\Lambda + \left(\vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta} + p'\right)(v_1'' - v_2'') = -J(\lambda) + \pi(v'' - v$$

und unter Annahme der Gültigkeit der Boyle-Gay-Lussac's Gleichung für den Dampf:

$$51) \qquad J\Lambda = -J(\lambda) - \vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta}(v_1'' - v_2'')$$

$$= \vartheta \frac{d\pi}{d\vartheta}[(v'' - v') + C'(v''' - v')] - \vartheta \frac{\partial p'}{\partial \vartheta}(v_1'' - v_2''$$

Wir lassen wieder v_2'', v''', v' gegen v'' fort, benutzen wie f das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz und erhalten:

$$52) \qquad J\Lambda = \frac{\bar{R}}{m}\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{\pi}{p'}.$$

m bedeutet das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Für W als solches ergiebt sich:

$$53) \qquad \Lambda = 0{,}11\ \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{\pi}{p'}.$$

Die vorletzte Gleichung ist die Kirchhoff'sche Formel. Grösse Λ ist eine Vereinigungswärme (daher Verdünnungswärme) (λ) ist eine Art Trennungswärme; erstere enthält die bei der Con sation entwickelte Wärme nicht, wie ihre Einführung zeigt, letz dagegen ist mit der Wärme bei der Verdampfung flüssigen St vereinigt. Demgemäss haben wir auch absolut

54) $$(\lambda) - \varDelta = r,$$

wo r die Verdampfungswärme unter dem Druck p' bedeutet. Diese Gleichung hätte man auch sofort ansetzen können, ohne den Umweg über den zweiten Vorgang zu machen. Dass auch der obige Beweis fast allen Bedenken unterliegt, denen der Kirchhoff'sche ausgesetzt ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Kirchhoff selbst hat seine Formel einer Prüfung unterzogen, und zwar an dem von ihm bei der Ableitung benutzten Beispiel [1]). Er wandte dazu Regnault's Beobachtungen über den Dampfdruck des reinen Wassers und den verschiedener Mischungen von Schwefelsäure mit Wasser, dazu Thomsen's Angabe über die Lösungswärme von Schwefelsäure in Wasser an. Letztere Angabe lautet [2])

55) $$Q = \frac{x}{x + 1{,}7446}\, 177{,}1,$$

wenn als Wärmeeinheit diejenige betrachtet wird, welche ausreicht, eine Wassermenge, die an Masse so gross ist wie ein Aequivalent H_2SO_4, um 1^0 C. zu erwärmen und als Molekulargewicht des Sauerstoffs 8 genommen wird, so dass jene Masse 49 g betrüge. x sind die Gewichtstheile Wasser, welche die Lösung enthält. Hiernach wird für gewöhnliche Calorien

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \frac{18}{98} \frac{\partial Q}{\partial x},$$

so dass die Kirchhoff'sche Formel, umgerechnet auf solche Wärmeeinheiten mit den bekannten Werthen von J und $\bar{R}$, ergiebt:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{\pi}{p'} = 21{,}28 \frac{1}{\vartheta^2} \frac{\partial Q}{\partial x}$$

und nach Integration

$$\log \frac{\pi}{p'} = Const. - \frac{21{,}28}{\vartheta} \frac{\partial Q}{\partial x},$$

indem nachgewiesen wird, dass Q sich nur sehr wenig mit der Temperatur ändert. Kirchhoff nimmt nun an, dass Schwefelsäure so wenig verdampft, dass der Dampfdruck über einer Schwefelsäuremischung dem des Wasserdrucks über dieser Mischung gleich gesetzt werden kann. Er berechnet dann die bezeichnete Constante für jede von Regnault untersuchte Mischung aus der Angabe der Spannung für die höchste zur Beobachtung gelangte Temperatur und benutzt seine Formel zur Ableitung der Spannungen bei den anderen Temperaturen. Diese Berechnung wird für neun Lösungen $H_2SO_4 + x H_2O$ aus-

[1]) Pogg. Ann., Bd. 104, S. 612 ff.
[2]) Pogg. Ann., Bd. 90, S. 278.

geführt, in denen x beträgt 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 17. Die übr bleibenden Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung si meist positiv und vielfach im Verhältniss zu den in Betracht komm den Zahlen nicht unbedeutend. Manchmal ist die Uebereinstimmu eine ausgezeichnete, so für die Lösung $H_2SO_4 + 4\,H_2O$; am grösst sind die Abweichungen bei der Lösung $H_2SO_4 + 3\,H_2O$, wo sie m als 17 Proc. erreichen. Doch ist eine Abhängigkeit von der Conc tration nicht mit Sicherheit anzugeben. Wegen der Art, wie Kirc hoff seine Formel zu verbessern gesucht hat, verweise ich auf Originalabhandlung in Poggendorff's Annalen, ebenso wegen der s daran anschliessenden Controverse mit Wüllner.

Wir erweitern die Untersuchung auf den Fall von Mischung und von nicht gesättigten Lösungen. Indem wir mit $M'\Phi'$ das ther dynamische Potential der flüssigen, mit $M''\Phi''$ das der dampfförmi oder festen Phase bezeichnen und beachten, dass die Grössen μ_{ki} e sprechen den Mengen der Bestandtheile M_1', M_2'; M_1'', M_2'' in beiden Phasen, wird, wenn Φ_1', Φ_2'; Φ_1'', Φ_2'' die Potentiale der Mass einheiten der entsprechenden Bestandtheile sind, nach Gleichung auf S. 311:

$$56)\quad J\frac{\delta\bar{Q}}{\vartheta\,\delta\bar{v}} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta\bar{v}\,d\vartheta}\Big[\delta\left(\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\right)dM_1' + \delta\left(\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\right)dM_2' + \delta\left(\frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''}\right)dM_1'' + \delta\left(\frac{\partial\Phi''}{\partial M_2''}\right)dM_2''\Big].$$

Nun haben wir

$$\Phi' = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2'$$

und es sind die Φ_1', Φ_2' Functionen ausser von p, ϑ noch von der C centration $C' = \frac{M_2'}{M_1'}$. Also wird

$$\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} = \Phi_1' + M_1'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_1'} + M_2'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_1'}$$

$$= \Phi_1' - C'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} - C'C'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}.$$

Nach einem Satz, der später (S. 537) bewiesen werden wird,

$$57)\quad\begin{cases}\dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'} + C'\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'} = 0,\\[2ex] \dfrac{\partial\Phi_1''}{\partial C''} + C''\dfrac{\partial\Phi_2''}{\partial C''} = 0.\end{cases}$$

Also folgt:

$$58)\quad \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} = \Phi_1',$$

und ähnlich die anderen Differentialquotienten. Hiernach wird der Klammerausdruck

$$\delta(\Phi_1' dM_1' + \Phi_2' dM_2' + \Phi_1'' dM_1'' + \Phi_2'' dM_2'').$$

Weiter ist aber

$$59)\left\{\begin{aligned}\delta\Phi_1' &= \frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_2'}\delta M_2' = \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_2'}\delta M_2' \\ &= \frac{1}{M_1'}\left(-C'\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\delta M_2'\right), \\ \delta\Phi_2' &= \frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_2'}\delta M_2' = \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\frac{\partial C'}{\partial M_2'}\partial M_2' \\ &= \frac{1}{M_1'}\left(-C'\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\delta M_2'\right),\end{aligned}\right.$$

so dass wir bekommen, indem $\delta M_1' = dM_1'$, $\delta M_2' = dM_2'$ gesetzt wird,

$$60_1)\quad \begin{aligned} &M_1'\delta(\Phi_1' dM_1' + \Phi_2' dM_2') \\ &= \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')dM_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')dM_2' \\ &= \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}[(dM_2' - C' dM_1')dM_2' - C'(dM_2' - C' dM_1')dM_1'] \\ &= \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')^2,\end{aligned}$$

ebenso ist

$$60_2)\quad M_2'\delta(\Phi_1'' dM_1'' + \Phi_1'' dM_2'') = \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}(dM_2'' - C'' dM_1'')^2.$$

Zusammen haben wir so

$$61)\quad \frac{J d\overline{Q}}{\vartheta\, d\bar{v}} = \frac{dp}{dt} + \frac{1}{d\vartheta\, d\bar{v}}\left[\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(dM_2' - C' dM_1')^2 + \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C'}(dM_2'' - C'' dM_1'')^2\right].$$

Uebrigens ist

$$62_1)\quad \delta(\Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' + \Phi_1'' dM_1'' + \Phi_2'' dM_2'') = \delta^2\Phi.$$

Wir haben somit auch

$$62_2)\quad \delta^2\Phi = \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}(\delta M_2' - C'\delta M_1')^2 + \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}(\delta M_2'' - C''\delta M_1'')^2.$$

Wenn $\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}$, $\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}$ positiv sind, wird hiernach stets $\delta^2\Phi > 0$ sein. Das ist die Stabilitätsbedingung, die erfüllt sein muss.

$$63_1)\quad \begin{cases} dC' = \dfrac{dM_2'}{M_1'} - \dfrac{M_2'}{M_1'^2}\, dM_1' = \dfrac{1}{M_1'}\,(dM_2' - C'\,dM_1'), \\ dC'' = \dfrac{dM_2''}{M_1''} - \dfrac{M_2''}{M_1''^2}\, dM_1'' = \dfrac{1}{M_1''}\,(dM_2'' - C''\,dM_1''), \end{cases}$$

so folgt auch

$$63_2)\quad \frac{J\,d\overline{Q}}{\vartheta\,d\bar{v}} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta\,d\bar{v}}\left[\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,(M_1'\,dC')^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\,(M_1''\,dC'')^2\right]$$

Es gehe nur ein Bestandtheil in die zweite Phase über, etwa so wird

$$\delta M_1'' = -\,\delta M_1', \qquad \delta M_2'' = \delta M_2' = 0,$$

somit

$$dC' = -\,\frac{M_2'}{M_1'^2}\,dM_1', \quad dC'' = +\,\frac{M_2''}{M_1''^2}\,dM_1'$$

und die Gleichung giebt

$$64_1)\quad \frac{J\,d\overline{Q}_1}{\vartheta\,d\bar{v}_1} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta\,d\bar{v}_1}\left[\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,(C'\,dM_1')^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\,(C''\,dM_1)^2\right]$$

$$= \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta\,d\bar{v}}\left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,C'^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\,C''^2\right)(dM_1')^2$$

oder auch

$$64_2)\quad J\,\frac{d\overline{Q}_1}{\vartheta\,d\bar{v}_1} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta\,d\bar{v}_1}\left(M_2''\,\frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\,dC'' - M_2'\,\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}\,dC'\right)d$$

Die letztere Form kommt auf die hinaus, die **Planck** gegeben Verdampft der zweite Bestandtheil, so hat man analog

$$\delta M_1' = \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2'' = -\,\delta M_2';$$

$$dC' = \frac{1}{M_1'}\,dM_2', \quad dC'' = -\,\frac{1}{M_1''}\,dM_2'$$

und

$$65_1)\quad J\,\frac{d\overline{Q}_2}{\vartheta\,d\bar{v}_2} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta\,d\bar{v}_2}\left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\right)(dM_2')^2$$

oder

$$65_2)\quad J\,\frac{d\overline{Q}_2}{\vartheta\,d\bar{v}_2} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{d\vartheta\,d\bar{v}_2}\left(M_2'\,\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,\frac{dC'}{C'}\right.$$

$$\left. -\,M_2''\,\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C''}\,\frac{dC''}{C''}\right)dM_2'.$$

Auch hier entspricht die zweite Form der von Planck gegebenen. Wir setzen noch

66) $$\frac{d\bar{Q}_1}{dM_1'} = r_1, \quad \frac{d\bar{Q}_2}{dM_2'} = r_2, \quad \frac{d\bar{v}_1}{dM_1'} = s_1, \quad \frac{d\bar{v}_2}{dM_2'} = s_2,$$

so wird in Planck's Form:

67_1) $$\begin{cases} J r_1 \dfrac{d\vartheta}{\vartheta} = s_1 dp + M_2'' \dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} dC'' - M_2' \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} dC', \\ J r_2 \dfrac{d\vartheta}{\vartheta} = s_2 dp + M_2' \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} \dfrac{dC'}{C'} - M_2'' \dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} \dfrac{dC''}{C''}. \end{cases}$$

Endlich machen wir noch

68) $$M_2' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \psi', \qquad M_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} = \psi'''$$

und erhalten

67_2) $$\begin{cases} J r_1 \dfrac{d\vartheta}{\vartheta} = s_1 dp + \psi'' dC'' - \psi' dC' = 0, \\ J r_2 \dfrac{d\vartheta}{\vartheta} = s_2 dp + \psi' \dfrac{dC'}{C'} - \psi'' \dfrac{dC''}{C''} = 0. \end{cases}$$

Wenn beide Theile zugleich in die 'zweite Phase übergehen, bleibt es bei der Form 61_1) oder 61_2); die Erfahrung muss dann das Verhältniss von dC' zu dC'' feststellen.

Für isothermische Vorgänge haben wir

69_1) $$s_1 dp = -\psi'' dC'' + \psi' dC'$$

im ersten Fall,

69_2) $$s_2 dp = -\psi' \frac{dC'}{C'} + \psi'' \frac{dC''}{C''}$$

im zweiten Fall, und allgemein, wenn beide Bestandtheile in die zweite Phase übergehen

69_3) $$s dp = -\left[\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} (M_1' dC')^2 + \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} (M_2'' dC'')^2\right].$$

Ist auch $dp = 0$, also der Dampf- oder Schmelz- oder Umwandlungsdruck ein Maximum oder Minimum, so wäre der Klammerausdruck Null. Aber die beiden Differentialquotienten sind positiv, somit muss sein

$$dC' = 0, \qquad dC'' = 0,$$

d. h. die Phasen ändern ihre Concentration nicht; darauf kommen wir im nächsten Abschnitte eingehend zu sprechen (S. 530).

Die Gleichungen 67_2) gelten für die Umwandlung von Lösungen nicht flüchtiger Stoffe (z. B. von Salzlösungen) aus einer Phase in eine

[illegible] für die von Mischungen zweier [illegible] Stoffe. [illegible] für solche Umwandlungen [illegible] nicht verfallen, z. B. keine [illegible] Verlängerungs-, Schmelz-, Lösungs- [illegible] Verdünnungswärme [illegible] Mischungen und Lösungen [illegible] den Gang der Umwandlung.

[illegible] die ganze Berechnung auch auf [illegible] w. Hydratisirungen [illegible] erweitern zu können.

Wir gehen von den Formeln unter 107) auf Seite 103 des [illegible] aus. Demnach ist die Aenderung $\delta M U$ der inneren Energie $M U$ eines Systems [illegible]

$$\delta M U = \delta\left[M\Phi - M\vartheta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p - Mp\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_\vartheta\right].$$

[illegible] und beachten die [illegible] $\delta M U + Mp\,dv = \delta Q$ [illegible] $= [illegible]$ [illegible] von einem System während eines [illegible] Vorganges [illegible] Wärme

$$\delta Q = \delta\left[M\vartheta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p - M\Phi\right].$$

[illegible] in Berührung eine Menge M_1 des festen Stoffes [illegible], es ist dann

$$M\Phi = M_1\Phi_1 - M_2\Phi_2 - M_2''\Phi_2''\ [illegible]$$

wo [illegible] Φ_1 [illegible] dieses festen Stoffes auf Masseneinheit [illegible] Wassers M_2 die des hydratisirbaren Stoffes [illegible] Menge $\delta M_2''$ des Salzes [illegible] mit ändert, haben wir [illegible]

$$\Phi\,\delta M = \Phi_1\,\delta M_1 - \Phi_2\,\delta M_2 - M_2\frac{\partial\Phi_2}{\partial C'}\delta C' - M_2\frac{\partial\Phi_2}{\partial C'}\delta C' = 0.$$

[illegible] wegen der Gleichungen [illegible] die drei ersten bestehen [illegible] des Salzes auf, so entzieht es dem Wasser [illegible] um sich zu hydratisiren und das [illegible] $\delta M_2 = k\frac{m_1}{m_2}\delta M_2''$, also haben wir

---

[illegible]

74) $$\delta M_2' = \left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\delta M_2''', \quad \delta M_1' = -\,k\frac{m_1}{m_2}\,\delta M_2'''$$

und die Gleichgewichtsgleichung, welche besagt, wann die Lösung unter den gegebenen Verhältnissen gesättigt ist, geht über in

75) $$\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\Phi_2' - k\frac{m_1}{m_2}\Phi_1' - (\Phi_1''') = 0.$$

Diese Gleichung ist an sich von grossem Interesse.

Hätten wir eine Lösung und ausserdem reines Wasser und hätte man umgekehrt zu der Lösung die Menge $\delta M_1'$ vom Wasser hinzugefügt, so wäre, falls höhere Hydratisirung des Salzes in der Lösung ausgeschlossen ist, nichts weiter erfolgt, als eine Verdünnung der Lösung. Ist das Potential des Wassers (Φ_1'''), so gäbe die Gleichgewichtsbedingung, da M_2' nicht verändert wird, sondern nur M_1',

76) $$\Phi_1' - (\Phi_1''') = 0.$$

In diesem Falle ist nun die Grösse $J\delta Q''$, weil $\delta\Phi = [\Phi_1' - (\Phi_1''')]\,\delta M_1'$ war,

77) $$J\delta Q'' = \left\{\vartheta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial\vartheta} - \Phi_1' - \left[\vartheta\frac{\partial(\Phi_1''')}{\partial\vartheta} - (\Phi_1''')\right]\right\} d M_1'.$$

Offenbar ist $\Phi_1' = (\Phi_1''')$, wenn die Concentration Null ist. Herr Duhem setzt anscheinend für die nächste Concentration $d C'$ nach dem Taylor'schen Satz

78) $$\begin{cases} \Phi_1' - (\Phi_1''') = \dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\,d C', \\[2ex] \dfrac{\partial[\Phi_1' - (\Phi_1''')]}{\partial\vartheta} = \dfrac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'}\,d C' \end{cases}$$

und bekommt so, von der Concentration 0 begonnen,

$7 9_1$) $$J\int\limits_0^{C'}\frac{d Q''}{d M_1'}\,d C' = \int\limits_0^{C'}\left(\vartheta\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right) dC',$$

und indem wie bisher die Verdünnungswärme für die hinzugefügte Masseneinheit Wasser mit Λ bezeichnet wird:

79_2) $$J\int\limits_0^{C'}\Lambda\,d C' = \int\limits_0^{C'}\left(\vartheta\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right) d C'.$$

Genau so wird verfahren, wenn das Salz aufgelöst wird. Man hat zuerst wegen des Werthes von $\delta\Phi$

80) $$J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} = \vartheta\left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \vartheta} - k\frac{m_1}{m_2}\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\Phi_2'''}{\partial \vartheta}\right.$$

$$-\left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\Phi_2' - k\frac{m_1}{m_2} - (\Phi_2''')\right].$$

Nehmen wir erst den Fall, dass das Salz sich nicht hydratisirt. $k = 0$ ist, so wird

81) $$J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} = \vartheta\left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\Phi_2''')}{\partial \vartheta}\right) - [\Phi_2' - (\Phi_2''')].$$

Wenn die Lösung gesättigt ist, soll die Concentration $\overline{C}$ sein, dann ist sie aber mit dem Salz in Gleichgewicht, und wir habe diesen Fall $\overline{\Phi}_2' = (\overline{\Phi}_2''')$, wenn wir alsdann Φ, C überstreichen. mit wird in unmittelbarer Nähe des Sättigungspunktes

82₁) $$J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} = \vartheta\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[(\Phi_2''') - \overline{\Phi}_2'\right] + \vartheta\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\overline{\Phi}_2' - \Phi_2')$$
$$- (\overline{\Phi}_2' - \Phi_2').$$

Das erste Glied rechts setzen wir gleich $\frac{J\delta \overline{Q}'}{\partial M_2'''}$ und erhalten

82₂) $$J\frac{\delta Q'}{\delta M_2'''} - J\frac{\delta \overline{Q}'}{\delta M_2'''} = \vartheta\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\overline{\Phi}_2' - \Phi_2') - (\overline{\Phi}_2' - \Phi$$

Wir gehen jetzt in der Concentration um einen Schritt zurück, so

83) $$\Phi_2' - \Phi_2' = -\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,d\,C'$$

und indem wir von $\overline{C}$ bis C' zurückintegriren, erhalten wir wie fr

84) $$J\int_{C'}^{\overline{C}}(\lambda - \overline{\lambda})\,d\,C' = \int_{C'}^{\overline{C}}\left(\vartheta\frac{\partial^2 \Phi_2'}{\partial C'\partial \vartheta} - \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\right)d\,C'$$

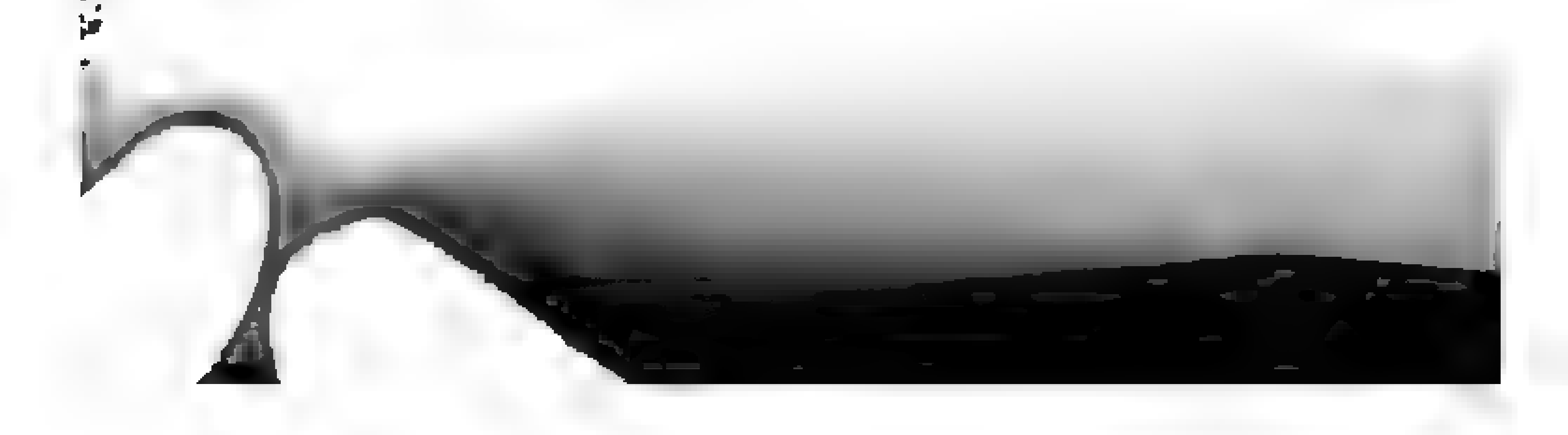
$$= -\frac{1}{C'}\int_{C'}^{\overline{C}}\left(\vartheta\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}\right)d\,C'$$

$\overline{\lambda}$ ist die Lösungswärme in gesättigtem Zustande der Lösung.

Wenn nun das Salz sich hydratisirt, so haben wir im Gl gewichtszustande, also im gesättigten, indem die betreffenden I staben überstrichen werden,

85) $$(\overline{\Phi}_2''') = \left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\overline{\Phi}_2' - k\frac{m_1}{m_2}\overline{\Phi}_1'.$$

Die ganze vorige Schlussweise bleibt also bestehen, nur tritt i



Endgleichung an Stelle von Φ_2' ein $\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\Phi_2' - k\frac{m_1}{m_2}\Phi_1'$, so dass wir erhalten

$$86_1)\quad J\int_{C'}^{\overline{C}}(\lambda - \bar{\lambda})\,d\,C' = \int_{C'}^{\overline{C}}\left\{\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'} - k\frac{m_1}{m_2}\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right]\right.$$
$$\left. - \left[\left(1 + k\frac{m_1}{m_2}\right)\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'} - k\frac{m_1}{m_2}\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right]\right\}d\,C',$$

oder wegen der Gleichungen 57) auf Seite 516

$$86_2)\quad J\int_{C'}^{\overline{C}}(\lambda - \bar{\lambda})\,dC' = -\frac{1}{C'}\left(1 + k\frac{m_1}{m_2} + k\frac{m_1}{m_2}C'\right)\int_{C'}^{\overline{C}}\left(\vartheta\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial C'\,\partial\vartheta} - \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}\right)$$

Die Formel hat also genau dieselbe Gestalt, wie die für ein sich nicht hydratisirendes Salz, abgesehen von dem Factor. Wir führen jetzt statt der wirklichen Concentration eine andere ein, die Herr Duhem als scheinbare Concentration bezeichnet. Indem sich nämlich das Salz hydratisirt, ist in der Menge M_2' ausser reinem Salz auch Wasser enthalten; die Menge reinen Salzes in der Lösung beträgt also

$$87)\qquad (M_2') = M_2' - \frac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}M_2'.$$

Dementsprechend ist die Gesammtmenge des Wassers, freies Wasser und Hydratwasser,

$$88)\qquad (M_1') = M_1' + \frac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}M_1'.$$

Die scheinbare Concentration, die γ' heissen soll, wird also sein

$$89)\qquad \gamma' = C'\frac{1 - \dfrac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}}{1 + \dfrac{k\,m_1}{m_2 + k\,m_1}C'} = C'\frac{1}{1 + k\dfrac{m_1}{m_2} + k\dfrac{m_1}{m_2}C'}.$$

Diese scheinbare Concentration führt Herr Duhem an Stelle der wahren ein und dann wird

$$90)\qquad \int_{C'}^{\overline{C}}J(\lambda - \bar{\lambda})\,dC' = -\frac{1}{\gamma'}\int_{\gamma'}^{\bar{\gamma}}\left(\vartheta\frac{\partial^2\Phi_1'}{\partial\gamma'\,\partial\vartheta} - \frac{\partial\Phi_1'}{\partial\gamma'}\right)d\gamma',$$

genau übereinstimmend mit der Form für sich nicht hydratisirender Salze, wenn nur an Stelle der wahren Concentration die scheinbare genommen wird. Kann man auch der Beweisführung selbst zustimmen, so wird man doch den Formeln nur einen beschränkten Werth bei-

legen, der Gleichung für die Verdünnungswärme nur für verdünnte Lösungen, der für die Lösungswärme nur für concentrirte Lösungen; letztere würde gar nicht in Frage kommen konnen bei Mischungen von Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen mischen, da dann die Ableitung versagt, weil ein Gleichgewicht nicht vorhanden ist, bis die Vermischung vollständig erfolgt ist. Und das gilt selbstverständlich für alle Verhältnisse, ob Hydratisirung stattfindet oder nicht. Dagegen bestehen die Gleichungen 71) und 77) stets zu Recht.

Die Lösung betreffe einen nicht flüchtigen Stoff, über ihr befinde sich der Dampf des Lösungsmittels, dem das thermodynamische Potential, auf Masseneinheit bezogen, Φ_1'' zugehöre. Dann besteht Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampf, wenn

91) $$\Phi_1' = (\Phi_1'')$$

ist. Somit haben wir, wenn π die Dampfspannung über der Lösung bedeutet

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \frac{\partial (\Phi_1'')}{\partial \pi} \frac{\partial \pi}{\partial C'}.$$

Andererseits ist aber, falls $\bar{v}_1''$ das specifische Volumen des Dampfes über der Lösung giebt und gegen dieses Volumen das entsprechende der Lösung nicht in Betracht kommt,

92) $$\frac{\partial (\Phi_1'')}{\partial \pi} = v_1'',$$

somit

93) $$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \bar{v}_1'' \frac{\partial \pi}{\partial C'}.$$

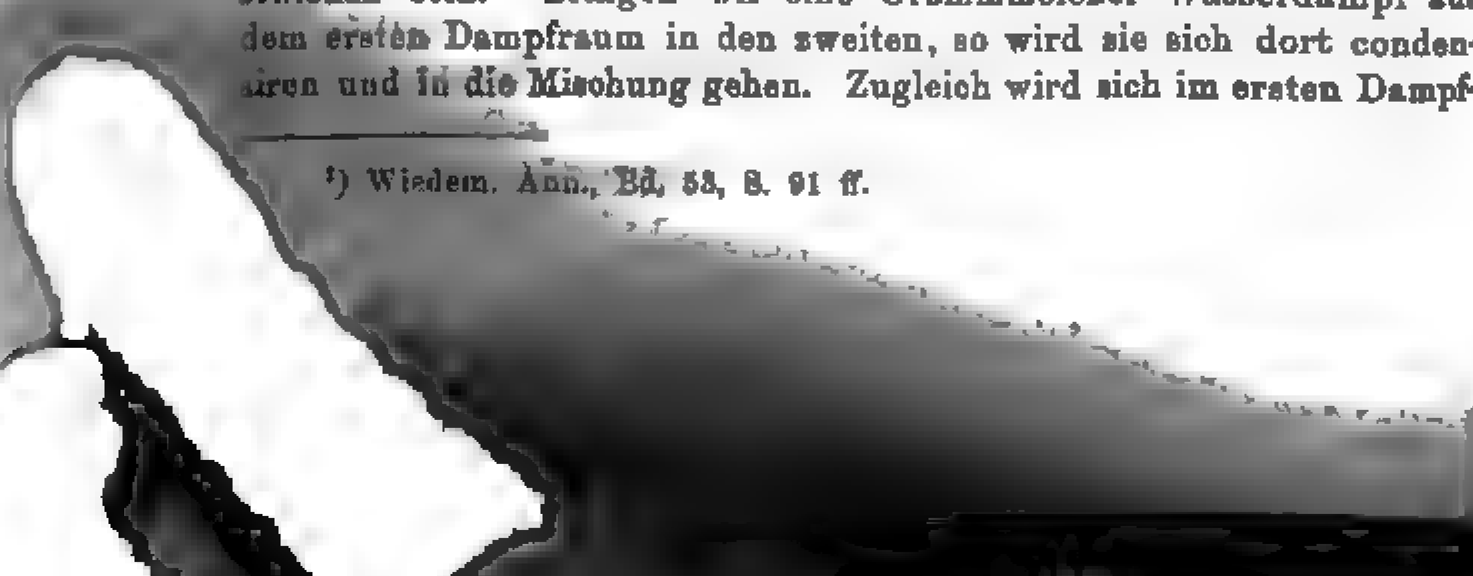
Diesen Werth setzt Herr Duhem noch in die Gleichungen ein und erhält so

94) $$\int_{C'}^{\bar{C}} J(\lambda - \bar{\lambda}) dC' = -\frac{1}{\gamma'} \int_{\gamma'}^{\bar{\gamma}} \left[\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\bar{v}_1'' \frac{\partial \pi}{\partial C'}\right) - \bar{v}_1'' \frac{\partial \pi}{\partial C'}\right] d C',$$

welche Formel sich leichter handhaben lässt.

Von Herrn Nernst[1]) liegt eine andere Betrachtungsweise für Lösungen nicht flüchtiger Stoffe vor. Wir denken uns zwei Mischungen 1 und 2 von Schwefelsäure und Wasser $H_2SO_4 + x_1 H_2O$ und $H_2SO_4 + x_2 H_2O$, über beiden soll sich Wasserdampf befinden. Die Temperatur sei gleich (und nicht hoch, damit nicht Schwefelsäure in nennenswerther Menge verdampft), die Drucke p_1, p_2 werden verschieden sein. Bringen wir eine Grammmolekel Wasserdampf aus dem ersten Dampfraum in den zweiten, so wird sie sich dort condensiren und in die Mischung gehen. Zugleich wird sich im ersten Dampf-

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 53, S. 91 ff.



raume eine Molekel Wasser aus der Mischung entwickeln, um die entzogene Molekel Dampf zu ersetzen. Die Arbeit des Transports beträgt

95) $$W' = \bar{R}\vartheta \log \frac{p_2}{p_1}$$

und die Wärmetönung beider Mischungen, wenn von Concentrationsänderungen abgesehen wird,

96) $$\varDelta\lambda = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x=x_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x=x_1},$$

woselbst Q die Lösungswärme für 1 Grammmolekel H_2SO_4 in x Grammmolekeln H_2O bedeutet.

Die Gleichung gilt für die Aenderung der Gesammtenergie beim Vermischen der beiden Mischungen und es müssen die Grössen W' und $\varDelta\lambda$ einander entsprechen. Wenn ferner diese Aenderung der Gesammtenergie gleich der der freien Energie ist, so muss sie auch von der Temperatur, bei der die Vermischung geschieht, unabhängig sein. Nernst prüft beide Folgerungen an der Schwefelsäure, für Q nimmt er, wie Kirchhoff, die Thomsen'sche Formel, zur Bestimmung von $\frac{p_2}{p_1}$ bedient er sich einerseits der Beobachtungen von Regnault bei 18° für Mischungen verschiedener Concentration, andererseits entsprechender Beobachtungen von Tammann bei 100°. Folgende Zusammenstellung enthält die betreffenden Zahlenermittelungen.

Temperatur 18°				Temperatur 100°			
x	$R\vartheta \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	$\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_1}$	x	$R\vartheta \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	$\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{x_1}$
1		4101		6,94		421	
	971		1874		80,0		82
2		2227		7,94		339	
	554		832		74,9		76
3		1395		9,26		269	
	291		439		67,6		70
4		955		11,11		193	
	250		261		64,1		62,5
5		695		13,89		130,5	
	222		280		51,7		55,5
7		415		18,52		78,0	
	144		140		55,7		41,2
9		275		27,78		36,0	
	71		79		38,0		25,0
11		196		55,56		9,8	
	94		105		13,7		7,3
17		91		111,10		2,5	
	104		91		11,0		2,5
∞		0		∞		0,0	

Die Zahlen je der zweiten und vierten Spalte sollten einander gleich sein, das ist bei 18° für die vier ersten Mischungen absolut nicht der Fall, wird jedoch durch Ungenauigkeit in den Spannungsermittelungen Regnault's erklärt, die auch Helmholtz vermuthet hat. Bei den anderen Verdünnungen, wenigstens bis $x = 17$, ist bei $t = 18°$, wie

bei $t = 100^\circ$ leidliche Uebereinstimmung zwischen den beiden Be-rechnungsweisen vorhanden. Für noch stärkere Verdünnungen findet sich unter $t = 100^\circ$ wieder erhebliche Differenzen. Also gilt die Theorie nur in einem beschränkten Intervall, in diesem Intervall aber besteht in der That die Gleichheit zwischen W und $\Delta\lambda$ unabhängig von der Temperatur, was übrigens schon von **Kirchhoff** nachgewiesen ist (S. 515), und die Aenderung der Gesammtenergie entspricht derjenigen der freien Energie. Letzteres erhellt aus der Gleichung unter 95) auf Seite 101) des ersten Bandes, wonach

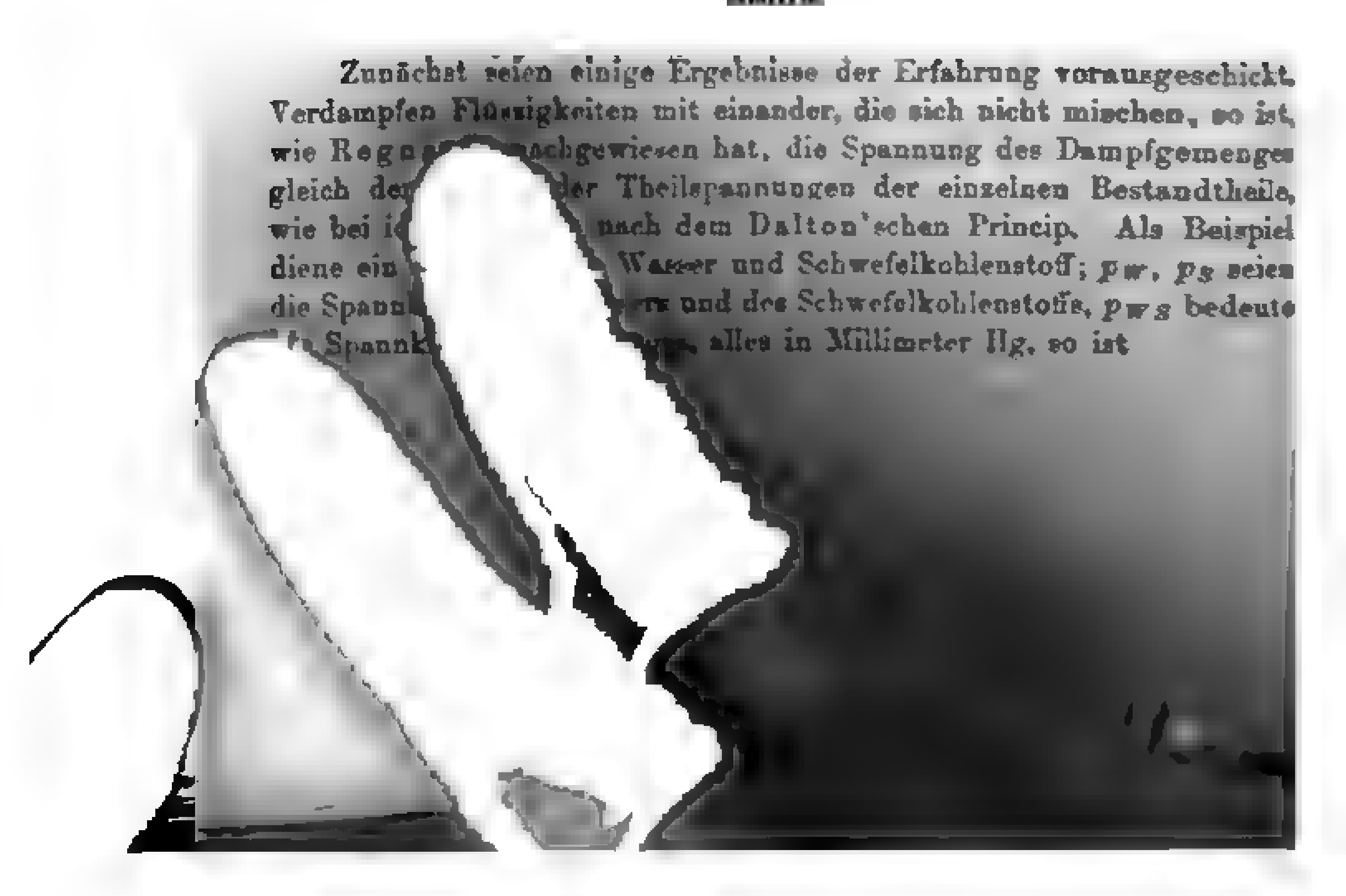
$$97)\qquad U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta},$$

also

$$\Delta U = \Delta F - \Delta\left(\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)$$

ist. $\Delta\lambda$ ist gleich der Aenderung ΔU von U beim Vermischen zweier der Mischungen; zeigt es sich von ϑ unabhängig, so muss das Glied $\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}$ fehlen, d. h. $\Delta U = \Delta F$ sein. Allgemein ist das aber nicht der Fall, wofür das von **Nernst** angeführte Beispiel, dass Mischungen beim Verdünnen Wärme absorbiren, also ihre Gesammtenergie vermehren, während doch die freie Energie, weil das Verdünnen einem natürlichen Vorgange entspricht, **abnehmen** muss, schlagend ist. Doch soll die Verdünnungswärme mit den Abweichungen in Zusammenhang stehen, welche die Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung starker Lösungen (1 bis 5 Molekeln auf 1000 g Wasser) von der Proportionalität mit der hinzugefügten Molekelnzahl aufweisen (vergl. S. 566), was Herr **Nernst** als neue Regel aufstellt.

79. Dampfspannung der Mischungen und Lösungen flüchtiger Stoffe.



Zunächst seien einige Ergebnisse der Erfahrung vorausgeschickt. Verdampfen Flüssigkeiten mit einander, die sich nicht mischen, so ist, wie **Regn**[illegible] nachgewiesen hat, die Spannung des Dampfgemenges gleich der [illegible] der Theilspannungen der einzelnen Bestandtheile, wie bei i[illegible] nach dem **Dalton**'schen Princip. Als Beispiel diene ein [illegible] Wasser und Schwefelkohlenstoff; p_w, p_S seien die Spann[illegible]ers und des Schwefelkohlenstoffs, p_{wS} bedeute die Spann[illegible], alles in Millimeter Hg, so ist

t °C.	p_W	p_S	$p_W + p_S$	p_{WS}	$(p_W + p_S - p_{WS})$
8,25	8,48	189,2	197,7	196,8	+ 0,9
12,07	10,51	216,7	227,2	225,9	+ 1,3
18,85	16,20	285,2	301,4	299,5	+ 1,9
26,87	26,23	388,7	314,9	412,3	+ 2.6
31,80	34,96	464,8	499,8	498,7	+ 1,1
38,35	50,26	584,9	635,2	634,6	+ 0,6

Die Differenzen in der letzten Zeile haben alle gleiches Zeichen und geben im Mittel + 1,4, sie zeigen auch einen Gang, und das kann daran liegen, dass die Dämpfe sich nicht indifferent gegen einander verhalten, wie es ja auch die Gase, und im gleichen Sinne, nicht thun. Im Ganzen sind jedoch die Differenzen gering.

Wenn die Flüssigkeiten sich mischen, aber nicht in allen Verhältnissen, so liegt die Spannung des Gemenges im Allgemeinen in der Nähe der Spannung des flüchtigeren Bestandtheils. Indem wir die früheren Bezeichnungen beibehalten und den Index S mit dem A vertauschen, wird z. B. für eine Wasser-Aether-Mischung:

t °C.	p_W	p_A	$p_A + p_W$	p_{WA}	$p_A - p_{WA}$
15,56	13,16	361,4	374,56	362,95	— 1,55
20,40	17,83	440,0	457,83	440,32	— 0,32
26,73	26,09	563,6	589,15	562,79	+ 0,81
33,08	27,58	711,6	739,18	710,02	+ 1,58

Die Spannkraft des Gemisches ist zunächst grösser als die jedes der beiden Bestandtheile, was schon auffallen muss, dann liegt sie zwischen den Spannkräften dieser Bestandtheile, ist aber nur wenig kleiner als die des Aethers. Einen allgemeinen Schluss kann man daraus nicht recht ziehen; wahrscheinlich verdampft der Aether aus der Lösung allmählich ganz und die Spannkraft schliesst sich zuletzt der des Wassers an, wie sie sich zu Anfang an die des Aethers hielt. Konowalow[1]) hat noch eine andere Mischung zweier unter gewöhnlichen Verhältnissen sich nur theilweise mit einander mischender Substanzen untersucht, Wasser und Isobutylalkohol. Hier ist der flüchtigere Bestandtheil das Wasser, da der Alkohol bei 107° bis 108° siedet. Nahm er auch nur 6 Gewichtsprocent Wasser auf 94 Gewichtsprocent des Alkohols, so lag gleichwohl die Spannkraft des Gemisches immer in der Nähe derjenigen des Wassers. Die Zahlen sind:

[1]) Wiedem. Ann., Bd. 14, S. 34 ff., S. 219 ff.

Wasser [illegible] Pr. Alkohol [illegible]			Wasser [illegible] Alkoh. [illegible]			[illegible]		
t	p_W	p_{WJ}	t	p_W	p_{WJ}	t	p_W	p_{WJ}
[illegible]	[illegible]	17,6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	71,7	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	176,5	[illegible]	144,6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
71,4	247,8	299,9	70,9	242,6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
81,5	377,0	457,6	81,55	377,7	516,15	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	636,0	[illegible]	91,0	545,6	746,05	[illegible]	[illegible]	[illegible]
						97,2	[illegible]	[illegible]

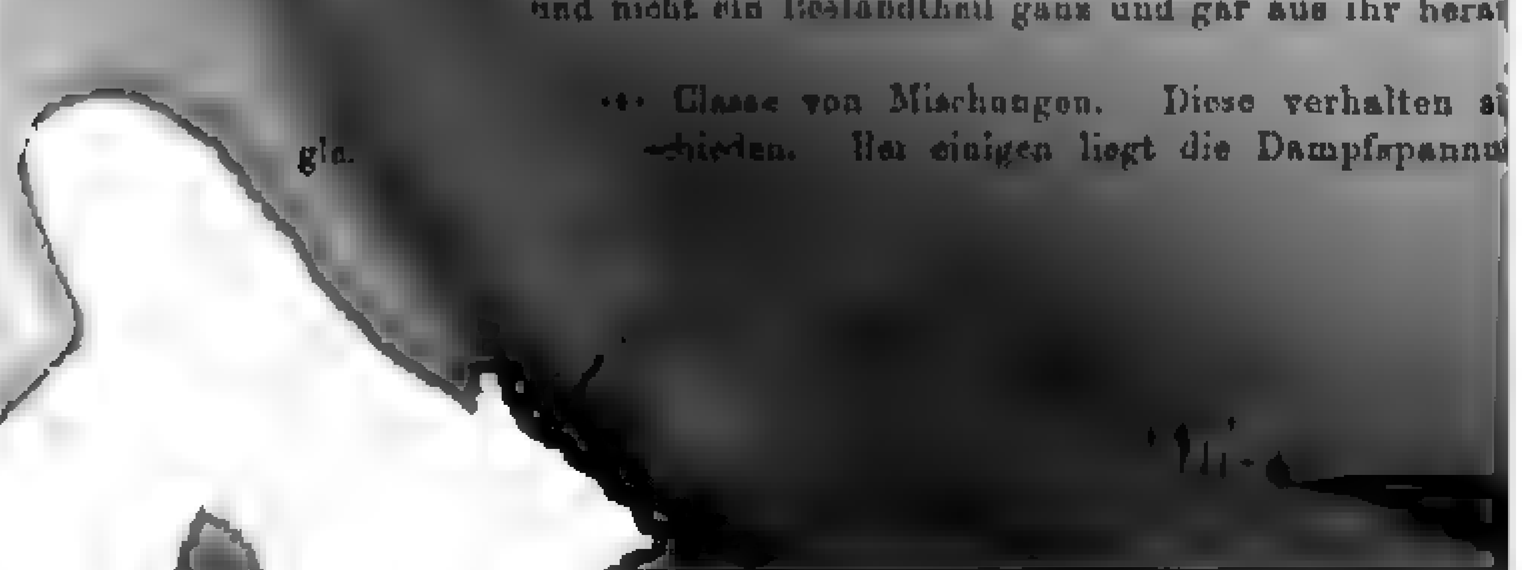
Die Spannkraft des Gemisches ist stets grösser als selbst die des Wassers, liegt aber der des Wassers näher als der des Isobutylalkohols, welche Herr **Konowalow** ebenfalls bestimmt hat, nämlich in einer Reihe

t	= 15,8	30,85	51,0	61,25	70,9	80,2	91,2	[illegible]
p_J	= 6,55	17,5	58,0	100,0	164,3	250,7	403,4	577,5.

Ausserdem verhalten sich alle Mischungen fast gleich, doch am abweichendsten von normalen Verhältnissen verhält sich die gesättigte Mischung, was zu erwarten war. Die oben angegebenen Verhältnisse traten auch dann ein, wenn die bei der Mischung von Isobutylalkohol mit Wasser, wie in Fällen nicht vollständig mit einander sich vermischender Flüssigkeiten überhaupt, zum Vorschein kommenden zwei Schichten, eine mit viel Alkohol, eine mit viel Wasser, beide zusammen verdampfen.

Hinsichtlich des Verhaltens solcher Schichten hat der Genannte noch andere Mischungen nicht in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten untersucht. Immer fand sich, dass „**Dampfspannung und Zusammensetzung der Dämpfe von den beiden Schichten gleich sind**". Und darin änderte sich nichts, auch wenn eine der Flüssigkeiten selbst eine Mischung schon war. Aethyläther und Wasser durch einander geschüttelt gaben zwei Schichten, die eine enthielt 1 Theil Wasser und 33 Theile Aether, die andere 10 Theile Wasser und 1 Theil Aether. Die Dampfspannung bei 19,8° war für die erste [illegible] 432,3 mm, für die zweite 430,1 mm, also nur wenig davon [illegible]nd. Und solcher Beispiele werden noch sechs andere ang[illegible] [illegible]iese Konowalow'sche Regel unter allen Temperaturen g[illegible] [illegible]avon abhängen, ob die Mischung unter allen Temperatur[illegible] [illegible]und nicht ein Bestandtheil ganz und gar aus ihr heraus[illegible]

[illegible] Classe von Mischungen. Diese verhalten si[illegible] gle[illegible] [illegible]schieden. Bei einigen liegt die Dampfspannu[illegible]



zwischen den Spannungen der Bestandtheile, bei anderen dagegen oberhalb dieser Spannungen, bei noch anderen unterhalb derselben. Beispiele für den ersten Fall sind Mischungen aus Wasser und Methyl- bezw. Aethylalkohol, für den zweiten Fall solche aus Propylalkohol, für den dritten solche aus Ameisensäure. Doch kommt hier die Concentration in Frage. So haben die Spannkräfte der Mischungen aus Propylalkohol ein Maximum bei 75 Proc. Alkoholgehalt, die der Ameisensäure ein Minimum bei 70 Proc. Säuregehalt.

Wenn man das Verhältniss der Spannkräfte eines Gemisches bei verschiedenen Temperaturen zu der Summe der Spannkräfte der Bestandtheile bildet, so hat schon Wüllner gefunden und Konowalow bestätigt, dass dieses von der Temperatur unabhängig ist, wenn es auch mit der Concentration variirt. So ist nach Wüllner für Mischungen von Wasser und Aethylalkohol:

Temperatur °C.	1 Wasser 8 Alkohol	1 Wasser 1 Alkohol	1 Wasser ½ Alkohol
		$\frac{p_{WA}}{p_W + p_A}$	
11,8	0,699	0,597	0,520
20,5	86	87	28
30,4	81	91	33
40,0	77	99	30
50,5	77	95	45
60,3	76	94	47
70,0	77	95	41
80,4	75	95	42
81,7	0,677	0,596	0,544

Nur die letzte Reihe zeigt ein leises Ansteigen der Verhältnisszahl mit wachsender Temperatur. In Konowalow's Versuchen machte sich ein solches Ansteigen im Allgemeinen ebenfalls geltend. Nur die Mischung mit Propyl- und Isobutylalkohol gab etwas fallende Zahlen. Für Mischungen im Gewichtsverhältniss 1 zu 1 war diese Zahl:

bei: . . .	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol	Isobutylalkohol
t:	17° — 65,2°	15,3° — 80,5°	19,6° — 88,0°	12,1° — 89,1°
μ:	0,47 — 0,51	0,6 — 0,6	0,77 — 0,75	0,89 — 0,85

bei: . . .	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
t:	17,0° — 100°	16,5° — 100°	16,0° — 99,5°	15,0° — 99,0°
μ:	0,28 — 0,42	0,45 — 0,61	0,63 — 0,79	0,75 — 0,89

Bei den Säuren variirt diese Zahl viel stärker als bei den Alkoholen und zwar bei allen fast um den gleichen Betrag. Bei den Alkoholen ist die Variation so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

[illegible] der Gemische [illegible]
[illegible] von der Zusammensetzung der Gemische abhängen [illegible]
[illegible] immer höher über der [illegible]
[illegible] oder erst steigen [illegible]
[illegible] Demgemäss [illegible]
[illegible] Gemische, welche kein Maxim[illegible]
[illegible] haben. Diese brauchen ke[illegible]
[illegible] bei dem ihre Zusammensetzung [illegible]
[illegible] Sie haben selbst bei gleichbleiben[illegible]
Temperatur überhaupt keine constante Spannung, weil mit fortdauern[illegible] Verdampfung die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit si[illegible] ständig ändert: die Flüssigkeit wird immer ärmer, der Dampf imm[illegible] reicher an flüchtigerem Bestandtheil, bis letzterer aus der Mischu[illegible] ganz ausgetrieben ist. Der Dampf enthält diesen Bestandtheil gan[illegible] mit dem anderen Bestandtheil einen Bruchtheil. Solche Gemisc[illegible] können auch keine constante Siedetemperatur besitzen.

Demgegenüber haben Mischungen, welche ein Maximum od[illegible] Minimum der Spannkraft aufweisen, im Maximum oder Minimum co[illegible] stante Siedetemperatur. Also besitzen bei ihnen die Dämpfe bei diese[illegible] Maximum oder Minimum dieselbe Zusammensetzung wie die flüssi[illegible] Mischung. Bei Wasser-Propylalkohol trifft das ein in der Zusamme[illegible] setzung Wasser 23, Propylalkohol 77 Gewichtsprocente. Bei Butte[illegible] säure wies Konowalow selbst nach, dass eine Mischung mit 75 Pro[illegible] Wasser und 25 Proc. Säure eine constante Siedetemperatur von 99[illegible] besass und einen Dampf aussandte, der ebenso zusammengesetzt w[illegible] wie die Flüssigkeit. Mischungen aus Wasser und Buttersäure habe[illegible] ein Maximum der Spannkraft. Ein Minimum der Spannkraft wiese[illegible] wie bemerkt, Mischungen aus Wasser und Ameisensäure auf, und zw[illegible] bei 77.5 Proc. Säure, 22.5 Proc. Wasser. Eine solche Mischung bes[illegible] demgemäss auch constante Siedetemperatur. Die Lage des Druc[illegible] maximums oder Druckminimums wird, da die Concentration m[illegible] der Temperatur variirt, von der Temperatur abhängen. Ich füh[illegible] einige Beobachtungen, die Herr Schreinemakers [1]) an Mischunge[illegible] von Wasser-Phenol gemacht hat, an, aus denen die Existenz eines Max[illegible] mums, dessen Aenderung mit wachsender Temperatur und die Gleic[illegible] heit der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf bei diese[illegible] Maximum erhellt (siehe nebenstehende Tabelle).

Man sieht, wie der Dampfdruck mit wachsendem Gehalt d[illegible] Mischung an Phenol erst ansteigt und dann langsam fällt. Zugleic[illegible] steigt auch der Gehalt des Dampfes an Phenol an, und zwar im An[illegible] fange rascher als der der Flüssigkeit, dann beginnt der Gehalt d[illegible] Flüssigkeit ihm nachzueilen, um ihn bald zu überflügeln. Im Max[illegible] mum des Druckes findet Gleichheit des Phenolgehalts im Dampf un[illegible]

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 35, S. 465 ff.

Temperatur = 56,3° C.			Temperatur = 75,0° C.			Temperatur = 90,0° C.		
Druck	Procent Phenol in		Druck	Procent Phenol in		Druck	Procent Phenol in	
mm	Flüssigkeit	Dampf	mm	Flüssigkeit	Dampf	mm	Flüssigkeit	Dampf
125	0	0	289	0	0	525	0	0
125	2,0	2,55	293	2,43	3,44	528	2,36	3,64
127	5,58*	5,49*	293	4,15	5,21	531	7,00	7,69
126,5	7,42	6,57	294	7,51*	7,41*	531	8,29*	8,30*
127	10,88	7,42	294	16,82	9,11	530	9,74	8,96
126	14,5bis }	7,83	294	22,53 }	9,36	530	17,4 }	10,40
	60,0 }		294	24,18 }		530	20,4 }	
124	69,2 }	9,88	294	44,44 }	9,85	530	33,6 }	10,78
122	76,7 }		294	49,2 }		530	35,0 }	
118	80,34 }	11,98	292,5	60,47 }	10,43	530	42,2 }	10,87
102	88,06 }		289	65,67 }		530	44,2 }	
			280	76,7 }	12,63	530	56,3 }	11,24
			259	82,4 }		530	58,0 }	
			218	88,06 }	21,37			
			177	91,7 }				

in der Flüssigkeit statt, und zwar — die Stellen sind durch ein Sternchen hervorgehoben —

bei	. . . .	56	75	90 °C.
im Gehalt	. . . .	5,6	7,5	8,3 Proc.,

also bei immer höheren Concentrationen. Zuletzt bei hohem Phenolgehalt ändert sich die Concentration des Dampfes nur langsam, wenn sie auch stetig ansteigt und auch der Druck geht langsam nieder. Durch eine Klammer zusammengefasste Stellen bezeichnen Ergebnisse eines Versuchs, in welchem die erste Zahl die Anfangs-, die zweite Zahl die Endconcentration bezeichnet, und man sieht, dass die Flüssigkeit während eines solchen Versuchs in der That ihre Concentration ändern konnte, indem verhältnissmässig mehr Wasser verdampfte als Phenol; die Verdampfung geschieht in diesen Fällen nicht einheitlich. Dass unter Umständen der Druck auf ganzen Strecken gleich bleiben kann, sehen wir vor Allem an den Zahlen für die Temperatur 90° C.; von der Concentration 7 Proc. bis zu der 58 Proc. ist der Druck praktisch der nämliche. Etwas entsprechendes ergaben auch die Versuche an dem ternären Gemisch Wasser-Phenol-Anilin.

Lehrreich sind auch die entsprechenden Untersuchungen des Herrn von Zawidzki, die noch zu anderen Bemerkungen Anlass geben. Diese Untersuchungen geschahen zunächst an Mischungen von Benzol mit Aethylenchlorid und an solchen von Propylenbromid mit Aethylenbromid [1]). Nennt man nämlich die Spannungen der reinen Flüssig-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 35, S. 129 ff.

indem die Factoren beider Potenzen rechts und links einander gleich sein müssen. Die einzige endliche Beziehung ist

$$\beta_0 - \beta_1 = \alpha_0.$$

Die anderen Beziehungen enthalten immer unendlich viele Glieder. So hat man

$$\begin{aligned} \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha_4 + \cdots &= -\beta_1 + 2\beta_2, \\ + 2\alpha_2 + 6\alpha_3 + 12\alpha_4 + \cdots &= +2\beta_2 - 3\beta_3, \\ + 3\alpha_3 + 12\alpha_4 + \cdots &= -3\beta_3 + 4\beta_4. \end{aligned}$$

u. s. f.

Geht man nur bis zur dritten Potenz von x bezw. $1 - x$, so folgt

$$\alpha_1 = -\beta_1, \quad 2\alpha_2 + 3\alpha_3 = +2\beta_2, \quad \alpha_3 = -\beta_3.$$

Da nur vier Beziehungen vorhanden sind, genügen sie nicht, die acht Grössen $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3; \beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ zu ermitteln.

Da ferner unter Umständen $p_1 = P_1 x$, $p_2 = P_2(1 - x)$ ist, so wird man $\alpha_0 = 1$, $\beta_0 = 1$ ansetzen, was auch noch aus anderen Gründen erforderlich ist, die wir im nächsten Capitel kennen lernen werden. Dann hat man $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0$, und es bleiben noch zwei der α, β unbestimmt. Es wird aber

$$7)\qquad \begin{cases} p_1 = P_1 x\, e^{\alpha_2(1-x)^2 + \alpha_3(1-x)^3}, \\ p_2 = P_2(1 - x)\, e^{\beta_2 x^2 + \beta_3 x^3}. \end{cases}$$

Indem man darin noch $p_1 = x'p$, $p_2 = (1 - x')p$ setzt, bekommt man für das Concentrationsverhältniss von Dampfgemisch zum Flüssigkeitsgemisch

$$8\qquad C = \frac{\dfrac{x'}{1 - x'}}{\dfrac{x}{1 - x}} = \frac{e^{\alpha_2(1-x)^2 + \alpha_3(1-x)^3}}{e^{\beta_2 x^2 + \beta_3 x^3}}.$$

Herr von Zawidzki hat auch diese Formel an einer grösseren Zahl von Mischungen, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, Chloroform und Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff u. s. f. geprüft, indem er aus seinen Beobachtungen nach zwei verschiedenen Methoden die Constanten α_2, α_3, dann aus den obigen Beziehungen die β_2, β_3 ermittelte. Er hat im Allgemeinen eine gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung gefunden, die um so höher anzuschlagen ist, als die Zahl der überschüssigen Beobachtungen bis zu 17 ging. Ich führe nur ein Beispiel an für Aethylacetat und Aethyljodid. Die Beobachtungen sind bei 50° C. angestellt, sie ergaben $\alpha_2 = +1{,}031$, $\alpha_3 = -0{,}469$, also $\beta_2 = +0{,}327$, $\beta_3 = +0{,}469$, und nunmehr fand sich durch Anwendung der Formeln für p_1, p_2 und wegen $p_1 + p_2 = p$, wenn x sich auf das Jodid bezieht:

x	p_1		p_2		p		x'
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	
0,0590	28,8	28,9	265,5	264,1	294,3	293,0	0,0979
1148	54,0	54,5	250,7	249,2	304,7	303,7	1773
1376	64,6	64,5	244,1	243,2	308,7	307,7	2093
1946	89,0	88,5	230,5	228,5	319,5	317,0	2788
2288	103,1	102,3	222,1	219,9	325,2	322,2	3169
3057	130,9	131,4	204,5	200,7	335,4	332,1	3901
3745	155,6	155,9	178,8	184,0	343,4	339,9	4531
4588	183,2	184,0	167,5	163,5	350,7	347,5	5224
5496	213,5	212,3	143,9	141,4	357,4	353,7	5974
6340	239,2	238,3	122,5	119,6	361,7	357,9	6612
7388	268,9	269,8	94,6	90,9	363,5	360,7	7400
8253	296,2	296,1	67,3	64,8	363,5	360,9	8148
9098	322,5	322,9	38,2	35,9	360,7	358,8	8945

Die für p_1, p_2 unter beobachtet bezeichneten Werthe sind die aus den beobachteten Werthen von p und der ebenfalls ermittelten und in der letzten Spalte angegebenen Concentration x' des Dampfgemisches nach den Formeln $p_1 = x'p$, $p_2 = (1 - x')p$ abgeleiteten. In manchen Fällen genügt die Formel von Duhem-Margules nicht recht, so bei Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Aceton, wo Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung bis zu drei und mehr Procent vorfallen.

Wenn das Molekulargewicht im Dampfzustande von der jeweiligen Concentration der Lösung abhängt, wie bei Essigsäure, so soll in der Duhem-Margules'schen Formel das x mit diesem Molekulargewicht, nicht dem im Gaszustande zu berechnen sein (S. 547). Auf diese Weise wird die Formel auch auf Mischungen von Essigsäure und Aceton und Toluol mit gutem Erfolge angewendet, und es ist bemerkenswerth, dass dabei bei einer Temperatur ($t = 69{,}4^0$) $\alpha_2 = 0$ sich ergiebt, bei anderen Temperaturen freilich nicht. Aehnliches wird für Pyridingemische mit Wasser und Essigsäure nachgewiesen [1]).

Ich gehe nun näher auf die Theorie dieser Verhältnisse ein, indem ich vorausschicke, dass man die meisten der nachfolgend zu entwickelnden Ergebnisse Herrn Duhem verdankt [2]).

Es seien zwei binäre Mischungen gegeben, deren eine sich über

[1]) Es sei noch auf die am Schlusse der betreffenden Abhandlung gegebene sehr anerkennenswerthe Zusammenstellung aller bis dahin (1900) ausgeführten Untersuchungen über Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen hingewiesen.

[2]) Dissolutions et mélanges, Traveaux et Memoires des facultés de Lille, 1891 ff.

indem die Factoren beider Potenzen rechts und links einander glei sein müssen. Die einzige endliche Beziehung ist

$$\beta_0 - \beta_1 = \alpha_0.$$

Die anderen Beziehungen enthalten immer unendlich viele Glied So hat man

$$\begin{aligned} \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha_4 + \cdots &= -\beta_1 + 2\beta_2, \\ + 2\alpha_2 + 6\alpha_3 + 12\alpha_4 + \cdots &= +2\beta_2 - 3\beta_3, \\ + 3\alpha_3 + 12\alpha_4 + \cdots &= -3\beta_3 + 4\beta_4. \end{aligned}$$

u. s. f.

Geht man nur bis zur dritten Potenz von x bezw. $1 - x$, so folgt

$$\alpha_1 = -\beta_1, \quad 2\alpha_2 + 3\alpha_3 = +2\beta_2, \quad \alpha_3 = -\beta_3.$$

Da nur vier Beziehungen vorhanden sind, genügen sie nicht, die ac Grössen $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$; $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ zu ermitteln.

Da ferner unter Umständen $p_1 = P_1 x$, $p_2 = P_2(1 - x)$ ist, wird man $\alpha_0 = 1$, $\beta_0 = 1$ ansetzen, was auch noch aus andere Gründen erforderlich ist, die wir im nächsten Capitel kennen lern werden. Dann hat man $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0$, und es bleiben noch zwei d α, β unbestimmt. Es wird aber

7) $$\begin{cases} p_1 = P_1 x\, e^{\alpha_2(1-x)^2 + \alpha_3(1-x)^3}, \\ p_2 = P_2(1 - x)\, e^{\beta_2 x^2 + \beta_3 x^3}. \end{cases}$$

Indem man darin noch $p_1 = x'p$, $p_2 = (1 - x')p$ setzt, bekom man für das Concentrationsverhältniss von Dampfgemisch zum Flüssi keitsgemisch

8 $$C = \frac{\dfrac{x'}{1 - x'}}{\dfrac{x}{1 - x}} = \frac{e^{\alpha_2(1-x)^2 + \alpha_3(1-x)^3}}{e^{\beta_2 x^2 + \beta_3 x^3}}.$$

Herr von Zawidzki hat auch diese Formel an einer grösseren Za von Mischungen, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol, Schwef kohlenstoff und Aceton, Chloroform und Aceton, Benzol und Tetr chlorkohlenstoff u. s. f. geprüft, indem er aus seinen Beobachtung nach zwei verschiedenen Methoden die Constanten α_2, α_3, dann a den obigen Beziehungen die β_2, β_3 ermittelte. Er hat im Allgemein eine gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung g funden, die um so höher anzuschlagen ist, als die Zahl der üb schüssigen Beobachtungen bis zu 17 ging. Ich führe nur ein Beisp an für Aethylacetat und Aethyljodid. Die Beobachtungen sind b 50° C. angestellt, sie ergaben $\alpha_2 = +1{,}031$, $\alpha_3 = -0{,}469$, a $\beta_2 = +0{,}327$, $\beta_3 = +0{,}469$, und nunmehr fand sich durch A wendung der Formeln für p_1, p_2 und wegen $p_1 + p_2 = p$, wenn sich auf das Jodid bezieht:

x	p_1		p_2		p		x'
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	
0,0590	28,8	28,9	265,5	264,1	294,3	293,0	0,0979
1148	54,0	54,5	250,7	249,2	304,7	303,7	1773
1376	64,6	64,5	244,1	243,2	308,7	307,7	2093
1946	89,0	88,5	230,5	228,5	319,5	317,0	2788
2288	103,1	102,3	222,1	219,9	325,2	322,2	3169
3057	130,9	131,4	204,5	200,7	335,4	332,1	3901
3745	155,6	155,9	178,8	184,0	343,4	339,9	4531
4588	183,2	184,0	167,5	163,5	350,7	347,5	5224
5496	213,5	212,3	143,9	141,4	357,4	353,7	5974
6340	239,2	238,3	122,5	119,6	361,7	357,9	6612
7388	268,9	269,8	94,6	90,9	363,5	360,7	7400
8253	296,2	296,1	67,3	64,8	363,5	360,9	8148
9098	322,5	322,9	38,2	35,9	360,7	358,8	8945

Die für p_1, p_2 unter beobachtet bezeichneten Werthe sind die aus den beobachteten Werthen von p und der ebenfalls ermittelten und in der letzten Spalte angegebenen Concentration x' des Dampfgemisches nach den Formeln $p_1 = x'p$, $p_2 = (1 - x')p$ abgeleiteten. In manchen Fällen genügt die Formel von Duhem-Margules nicht recht, so bei Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Aceton, wo Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung bis zu drei und mehr Procent vorfallen.

Wenn das Molekulargewicht im Dampfzustande von der jeweiligen Concentration der Lösung abhängt, wie bei Essigsäure, so soll in der Duhem-Margules'schen Formel das x mit diesem Molekulargewicht, nicht dem im Gaszustande zu berechnen sein (S. 547). Auf diese Weise wird die Formel auch auf Mischungen von Essigsäure und Aceton und Toluol mit gutem Erfolge angewendet, und es ist bemerkenswerth, dass dabei bei einer Temperatur ($t = 69{,}4^0$) $\alpha_2 = 0$ sich ergiebt, bei anderen Temperaturen freilich nicht. Aehnliches wird für Pyridingemische mit Wasser und Essigsäure nachgewiesen [1]).

Ich gehe nun näher auf die Theorie dieser Verhältnisse ein, indem ich vorausschicke, dass man die meisten der nachfolgend zu entwickelnden Ergebnisse Herrn Duhem verdankt [2]).

Es seien zwei binäre Mischungen gegeben, deren eine sich über

---

[1]) Es sei noch auf die am Schlusse der betreffenden Abhandlung gegebene sehr anerkennenswerthe Zusammenstellung aller bis dahin (1900) ausgeführten Untersuchungen über Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen hingewiesen.

[2]) Dissolutions et mélanges, Traveaux et Memoires des facultés de Lille, 1891 ff.

der anderen befindet; M_1', M_2' sollen die Mengen der beiden Bestandtheile der einen, M_1'', M_2'' die der beiden Bestandtheile der anderen Mischung sein. Die thermodynamischen Potentiale der Bestandtheile, bezogen je auf Masseneinheit, seien entsprechend Φ_1', Φ_2'; Φ_1'', Φ_2''. Das Potential aller Theile zusammen ist

9) $$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2''.$$

und wenn nur umkehrbare Vorgänge möglich sind und Gleichgewicht herrscht, haben wir

10) $$\delta(M\Phi) = \delta(M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'') = 0.$$

Temperatur und Druck sollen unveränderlich sein. Dann sind, da wir es hier mit zwei unabhängigen Bestandtheilen in zwei Phasen zu thun haben, nach der Phasenregel die Concentrationen willkürlich, ebenso auch ihre Variationen. Der Theil von $\delta(M\Phi)$, der durch diese Variationen entsteht, muss für sich gesondert verschwinden, worüber später [s. Gleichungen 20)], und wir haben, indem wir noch annehmen, dass die weiteren Aenderungen nur in Folge Aenderungen in der Massenvertheilung entstehen,

11) $$\Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' + \Phi_1''\delta M_1'' + \Phi_2''\delta M_2'' = 0.$$

Wir nehmen nun noch an, dass die beiden Mischungen aus den nämlichen Bestandtheilen zusammengesetzt sind; M_1', M_1'' sollen sich auf den einen, M_2', M_2'' auf den anderen Bestandtheil beziehen. Es muss also sein

12) $$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2' + \delta M_2'' = 0,$$

somit folgt

13) $$(\Phi_1' - \Phi_1'')\delta M_1' + (\Phi_2' - \Phi_2'')\delta M_2' = 0,$$

und weil die Variationen von M_1', M_2' völlig willkürlich sind, muss sein

14) $$\Phi_1' = \Phi_1'', \quad \Phi_2' = \Phi_2''.$$

Nennen wir ferner die Concentrationen für die eine Mischung C', für die andere C'' und messen sie durch die Beziehungen

15) $$C' = \frac{M_2'}{M_1'}, \quad C'' = \frac{M_2''}{M_1''},$$

so haben wir ausserdem

16) $$\delta C' = \frac{1}{M_1'^2}(M_1'\delta M_2' - M_2'\delta M_1'),$$

17) $$\delta C'' = \frac{1}{M_2''^2}(M_1''\delta M_2'' - M_2''\delta M_1'').$$

Die Gleichungen 14) sind also die Gleichgewichtsbedingungen für unseren Fall; die Potentiale (auf Masseneinheit bezogen) gleicher

Bestandtheile in den beiden Mischungen müssen einander gleich sein. Sie entsprechen völlig den Gleichungen 63 (S. 518), wenn man beachtet, dass wir es hier mit zwei Gruppen von Massen zu thun haben (M_1', M_1'') und (M_2', M_2''), die nur in sich, nicht gegen einander Massen austauschen. Die Φ_1', ... werden Functionen der p, ϑ und der Concentrationen C', C'' sein; genauer geschrieben hat man also

$$18)\quad \Phi_1'(C', p, \vartheta) = \Phi_1''(C'', p, \vartheta), \quad \Phi_2'(C', p, \vartheta) = \Phi_2''(C'', p, \vartheta).$$

Man kann aus ihnen C', C'' berechnen, oder p, ϑ.

Die Gleichungen 17) bestimmen das Gleichgewicht der beiden Mischungen gegen einander. Nun muss auch noch innerhalb jeder der Mischungen Gleichgewicht bestehen. Sind die thermodynamischen Potentiale dieser Mischungen $M'\Phi'$, $M''\Phi''$, so haben wir

$$19)\quad M'\Phi' = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2', \quad M''\Phi'' = M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2''.$$

Da p, ϑ constant bleiben sollten, könnten nur die Concentrationen noch variiren. Das Gleichgewicht innerhalb jeder der Mischungen erfordert also

$$\left(M_1'\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} + M_2'\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\right)\delta C' = 0, \left(M_1''\frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''} + M_2''\frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\right)\delta C'' = 0,$$

somit

$$20)\quad \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} + C'\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''} + C''\frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} = 0.$$

Wir benutzen alle diese Formeln zur Ableitung der früher behandelten Konowalow'schen Regel von dem Verhalten der Dämpfe gegen die Flüssigkeiten und der Duhem-Margules'schen Formel 4).

Die Mischung (M_1', M_2') sei die Flüssigkeit, die (M_1'', M_2'') ihr Dampf. Wir gehen von einem Gleichgewichtszustand aus, wofür die Gleichungen 14) gelten, lassen den Druck unverändert und variiren die Temperatur, dann müssen sich die Concentrationen ändern. Die Gleichungen 17) differenzirt, geben nun

$$21_1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial \vartheta}\, d\vartheta + \dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}\, dC' - \dfrac{\partial \Phi_1''}{\partial C''}\, dC'' = 0, \\[2ex] \dfrac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial \vartheta}\, d\vartheta + \dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\, dC' - \dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\, dC'' = 0. \end{cases}$$

Multipliciren wir die zweite Gleichung erst mit C', dann mit C'' und addiren sie jeweilig zur ersten, so folgt nach den Gleichungen 20)

$$
21_2)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C'\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta\\
&\qquad-\left[\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C''}+C'\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}\right]dC''=0.\\
&\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C''\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta\\
&\qquad+\left[\frac{\partial\Phi_1'}{\partial C'}+C''\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\right]dC'=0.
\end{aligned}\right.
$$

Den Factor von $d\,C''$ können wir schreiben $\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C''}+C''\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}+(C'-C'')\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}$; die beiden ersten Glieder geben nach 20) Null. Aehnlich können wir den Factor von $d\,C'$ transformiren, wonach die beiden Gleichungen übergehen in [1])

$$
21_3)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C'\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta\\
&\qquad-(C'-C'')\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C''}\,dC''=0,\\
&\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C''\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta\\
&\qquad-(C'-C'')\frac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}\,dC'=0.
\end{aligned}\right.
$$

Hiernach haben wir sofort

$$
22)\quad \frac{d\vartheta}{d\,C'}=\frac{d\vartheta}{d\,C''}=0,\quad \text{falls } C'-C''=0
$$

ist und umgekehrt. Das ist aber der Satz von **Konowalow**, denn er besagt, dass die Concentration für Dampf und Flüssigkeit die nämliche ist, wenn die Siedetemperatur ϑ ein Maximum oder Minimum ist. Sonst hat man

$$
23_1)\quad \left\{\begin{aligned}
\frac{d\vartheta}{d\,C'}&=(C'-C'')\frac{\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial C'}}{\dfrac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C''\dfrac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}}.\\
\frac{d\vartheta}{dC''}&=(C'-C'')\frac{\dfrac{\partial\Phi_2''}{\partial\vartheta}}{\dfrac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}+C'\dfrac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}}.
\end{aligned}\right.
$$

[1]) Die viel complicirteren Formeln von Herrn **Duhem** habe ich nicht bewahrheiten können.

Wird gesetzt

$$24)\qquad \Phi_1' - \Phi_1'' = \overline{\varphi}_1, \quad \Phi_2' - \Phi_2'' = \overline{\varphi}_2,$$

so ergiebt sich auch

$$23_2)\quad \begin{cases} \dfrac{d\vartheta}{dC'} = +(C' - C'')\dfrac{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial C'}}{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_1}{\partial \vartheta} + C''\dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial \vartheta}}, \\[2ex] \dfrac{d\vartheta}{dC''} = -(C' - C'')\dfrac{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial C''}}{\dfrac{\partial \overline{\varphi}_1}{\partial \vartheta} + C'\dfrac{\partial \overline{\varphi}_2}{\partial \vartheta}}. \end{cases}$$

Zuletzt ist auch zu Folge Gleichung 77) auf Seite 91 des ersten Bandes

$$23_3)\quad \begin{cases} \dfrac{d\vartheta}{dC'} = \dfrac{\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}{S_1'' - S_1' + C''(S_2'' - S_2')}\,\dfrac{C' - C''}{J}, \\[2ex] \dfrac{d\vartheta}{dC''} = \dfrac{\dfrac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}}{S_1'' - S_1' + C'(S_2'' - S_2')}\,\dfrac{C' - C''}{J}, \end{cases}$$

woselbst die S die betreffenden Entropien angeben.

Indessen scheint $d\vartheta$ nicht bloss für $C' = C''$ gleich Null zu werden, sondern auch in anderen Fällen. Vier davon brauche ich nicht namhaft zu machen als allzu trivial, aber einer muss erwähnt werden. Die Gleichungen 21_1) zeigen schon, dass unter der Bedingung

$$25)\qquad \frac{\partial(\Phi_1' - \Phi_1'')}{\partial \vartheta} \gtrless 0, \quad \frac{\partial(\Phi_2' - \Phi_2'')}{\partial \vartheta} \gtrless 0$$

man $d\vartheta = 0$ bekommt, falls

$$26)\qquad \frac{dC'}{dC''} = \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''}\,\frac{1}{\dfrac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}}, \quad \frac{dC'}{dC''} = \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''}\,\frac{1}{\dfrac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}}$$

ist. Indem jedoch zu Folge der Gleichungen 20) stets

$$27)\qquad C''\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}\,\frac{\partial \Phi_2''}{\partial C''} = C'\,\frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'}\,\frac{\partial \Phi_1''}{\partial C''}$$

ist, würde sich hieraus abermals $C' = C''$ ergeben. Der Fall bietet also nichts Neues.

Da ganz dieselben Entwickelungen gelten, wenn man den Buchstaben ϑ mit dem p vertauscht, so erhält man, im Falle die Temperatur constant bleibt und der Druck p des Dampfgemisches variirt wird,

$$
28)\quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{dp}{dC'} &= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi'_2}{\partial C'}}{\dfrac{\partial(\Phi'_1 - \Phi''_1)}{\partial p} + C''\,\dfrac{\partial(\Phi'_2 - \Phi''_2)}{\partial p}}\\
&= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi'_2}{\partial C'}}{v'_1 - v''_1 + C''(v'_2 - v''_2)}\\
\frac{dp}{dC''} &= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi''_2}{\partial C''}}{\dfrac{\partial(\Phi'_1 - \Phi''_1)}{\partial p} + C'\,\dfrac{\partial(\Phi'_2 - \Phi''_2)}{\partial p}}\\
&= (C' - C'')\,\frac{\dfrac{\partial \Phi''_2}{\partial C''}}{v'_1 - v''_1 + C'(v'_2 - v''_2)},
\end{aligned}
\right.
$$

woselbst die v' die betreffenden specifischen Volumina der Bestandtheile im Flüssigkeitsgemisch bezw. im Dampfgemisch sind.

Zusammen aber hat man folgenden Satz, der den Konowalow'schen Regeln entspricht und zum Theil schon von Gibbs ausgesprochen ist.

Wenn mit Bezug auf die Concentration eine Mischung ein Maximum oder ein Minimum der Siedetemperatur oder des Dampfdruckes aufweist, so besitzt bei dieser Temperatur bezw. unter diesem Druck das Dampfgemisch dieselbe Concentration wie die Flüssigkeit.

Ein Maximum oder Minimum von ϑ oder p wird nicht stattzufinden brauchen, sobald

$$29_1)\qquad S'_1 = S''_1, \quad S'_2 = S''_2$$

beziehungsweise

$$29_2)\qquad v'_1 = v''_1, \quad v'_2 = v''_2,$$

d. h. die betreffenden Bestandtheile in der Flüssigkeit und im Dampfe gleiche Entropien bezw. gleiche Dichten haben. Dieser Ausnahmefall wird nicht vorkommen, wenn es sich nicht überhaupt um Dampf- oder Gasgemische handelt.

Wir haben einen Accent auf das Flüssigkeitsgemisch, zwei Accente auf das Dampfgemisch bezogen, somit ist $v'_1 - v''_1 < 0$, ebenso $v'_2 - v''_2 < 0$, der Nenner von $\frac{dp}{dC'}$ bezw. $\frac{dp}{dC''}$, also negativ. Demgegenüber muss der Nenner von $\frac{d\vartheta}{dC'}$, $\frac{d\vartheta}{dC''}$ stets positiv sein. Also gehen die Aenderungen der Siedetemperatur mit wach-

sender Concentration stets im entgegengesetzten Sinne vor sich, wie die der Dampfspannung.

Ferner haben wir

$$30)\qquad \frac{d\,C'}{d\,C''} = \frac{v_1' - v_1'' + C''(v_2' - v_2'')}{v_1' - v_1'' + C'(v_2' - v_2'')} \cdot \frac{\partial\,\Phi_2''}{\partial\,C''} \cdot \frac{1}{\frac{\partial\,\Phi_2'}{\partial\,C'}}.$$

Der erste Bruch ist stets positiv, also ist das Zeichen von $\frac{d\,C'}{d\,C''}$ bestimmt durch das der beiden folgenden Factoren. Φ_2' und Φ_2'' beziehen sich aber auf die gleiche Substanz, nur einmal im flüssigen Gemisch, einmal im dampfförmigen. Sie werden sich also mit der Concentration in gleicher Weise ändern, somit wäre

$$31)\qquad \frac{d\,C'}{d\,C''} > 0.$$

Die Concentrationen würden bei Aenderung der Temperatur oder des Druckes beide zugleich wachsen oder zugleich abnehmen. Ob aber dieser Schluss unter allen Umständen gerechtfertigt ist, scheint mir zweifelhaft. Nach Herrn Duhem wäre er deshalb für gerechtfertigt zu halten, weil, wenn jene beiden Differentialquotienten gleiches Zeichen haben, und zwar positiv sind, das Gleichgewicht, wie wir gesehen haben (S. 517), auf alle Fälle ein stabiles ist. Es kann aber auch stabil sein, wenn die Zeichen entgegengesetzt sind. Lässt man jedoch die Annahme

$$32)\qquad \frac{\partial\,\Phi_2'}{\partial\,C'} > 0, \quad \frac{\partial\,\Phi_2''}{\partial\,C''} > 0$$

gelten, welche nach sich ziehen würde

$$33)\qquad \frac{\partial\,\Phi_1'}{\partial\,C'} < 0, \quad \frac{\partial\,\Phi_1''}{\partial\,C''} < 0,$$

so würde das Zeichen von $d\,\vartheta$ und $d\,p$ nur noch von dem von $C' - C''$ abhängen, und ϑ würde wachsen für positive $C' - C''$, p für negative. Die Siedepunkte würden mit wachsender Concentration der Flüssigkeit steigen, die Dampfdrucke fallen, so lange die Concentration des Dampfes kleiner ist als die der Flüssigkeit; jene würden fallen, diese steigen, sowie umgekehrt die Concentration des Dampfes grösser ist als die der Flüssigkeit.

Wir betrachten nun dieselben Vorgänge von einem anderen Gesichtspunkte. Wir nehmen an, dass das Dampfgemisch dem Dalton'schen Gesetze der Partialdrucke entspricht. Diese Partialdrucke seien p_1, p_2. Alsdann ist für jeden Bestandtheil das Potential Function des betreffenden Partialdruckes und der Temperatur und wir haben, genauer geschrieben, für das Potential des Dampfgemisches

$$34)\qquad M''\,\Phi''(M_1'', M_2'', p, \vartheta) = M_1''\,\varphi_1''(p_1, \vartheta) + M_2''\,\varphi_2''(p_2, \vartheta).$$

Wenn nun auch p und ϑ constant bleiben, so können gleichwohl p_1, p_2 variiren, nur muss dann

$$35)\qquad dp_1 + dp_2 = dp = 0$$

sein. Hiernach bekommen wir

$$36_1)\qquad d(M''\Phi'')_{p,\vartheta} = \varphi_1'' dM_1'' + \varphi_2'' dM_2'' + M_1''\frac{\partial \varphi_1''}{\partial p_1}dp_1 + M_2''\frac{\partial \varphi_2''}{\partial p_2}dp_2$$

oder wegen Gleichung 78) auf S. 91 des ersten Bandes:

$$36_2)\qquad d(M''\Phi'')_{p,\vartheta} = \varphi_1'' dM_1'' + \varphi_2'' dM_2'' + M_1'' v_1'' dp_1 + M_2'' v_2'' dp_2.$$

Es ist aber $M_1'' v_1''$ das Volumen des einen, $M_2'' v_2''$ das des andern Bestandtheiles im Dampf, und da das Dampfgemisch homogen ist müssen wir haben

$$37)\qquad M_1'' v_1'' = M_2'' v_2'' = V'',$$

wenn V'' das Volumen des Dampfgemisches ist, also bekommen wir

$$38)\qquad d(M''\Phi'')_{p,\vartheta} = \varphi_1'' dM_1'' + \varphi_2'' dM_2''.$$

Daraus folgt

$$39)\qquad \begin{cases} \Phi_1''(C'', p, \vartheta) = \varphi_1''(p_1, \vartheta), \\ \Phi_2''(C'', p, \vartheta) = \varphi_2''(p_2, \vartheta), \end{cases}$$

und im Gleichgewichte mit dem flüssigen Gemisch

$$40_1)\qquad \begin{cases} \Phi_1'(C', p, \vartheta) = \varphi_1''(p_1, \vartheta), \\ \Phi_2'(C', p, \vartheta) = \varphi_2''(p_2, \vartheta), \end{cases}$$

d. h. die Partialdrucke müssen sich, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, als Functionen des Gesammtdruckes, der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeit darstellen lassen. Da ferner im Gleichgewichte der Gesammtdampfdruck, ausser von der Concentration, nur noch von der Temperatur abhängt, kann man p auch durch C' und ϑ ausgedrückt denken. Bezeichnen wir Φ_1', Φ_2' als Functionen allein von C', ϑ durch Ψ_1', Ψ_2', so wären also

$$40_2)\qquad \Psi_1'(C', \vartheta) = \varphi_1''(p_1, \vartheta), \qquad \Psi_2'(C', \vartheta) = \varphi_2''(p_2, \vartheta);$$

also p_1, p_2 wären Functionen von C' und ϑ, die als unabhängige Variabeln anzusehen sind. Differenziren wir nach C', so muss sein

$$41)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \Psi_1'}{\partial C'} = \dfrac{\partial \varphi_1''}{\partial p_1}\dfrac{\partial p_1}{\partial C'} = v_1''\dfrac{\partial p_1}{\partial C'}, \\[2ex] \dfrac{\partial \Psi_2'}{\partial C'} = \dfrac{\partial \varphi_2''}{\partial p_2}\dfrac{\partial p_2}{\partial C'} = v_2''\dfrac{\partial p_2}{\partial C'}. \end{cases}$$

Die links stehenden Differentialquotienten müssen nach den Gleichungen 20) entgegengesetzte Zeichen haben, also gilt das näm-

liche auch für $\frac{\partial p_1}{\partial C'}$ und $\frac{\partial p_2}{\partial C''}$. Mit wachsender Concentration muss ein Partialdruck fallen, der andere steigen. Das haben wir durch die früheren Zahlenzusammenstellungen bereits bewahrheitet.

Wenn nun der eine Partialdruck ständig steigt, so muss er zuletzt den Druck erreichen, den der Dampf der betreffenden reinen Flüssigkeit hat. Wenn der zweite Partialdruck ständig fällt, so muss er seinerseits zuletzt den Druck 0 erreichen, während sein grösster Werth der des Dampfes der anderen Flüssigkeit ist. Daraus folgt, dass ein Druck von 0 ausgehend den Druck des einen Bestandtheils, der andere Druck, vom Dampfdruck der anderen Flüssigkeit ausgehend, dem Drucke 0 zustrebt. Sind die Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten P_1, P_2, so werden wir also stets haben:

42) $$p_1 + p_2 < P_1 + P_2, \quad \text{d. h. } p < P.$$

Der Dampfdruck eines Gemisches ist immer kleiner, als der Druck der beiden freien Componenten zusammengenommen. Das ist bekannt. Etwas anderes als stetes Wachsen des einen, stetes Fallen des anderen Druckes kann nicht vorkommen, denn wächst z. B. p_1 bis zu einem Maximum an und fällt dann, so muss p_2 von diesem Momente an wachsen, da aber p_2 zuletzt doch Null sein muss, so kann das nur den Sinn haben, dass p_2 Null bleibt. Alsdann ist $p_1 = P_1$ und der obige Satz bleibt bestehen.

Wir nehmen nun den Fall, dass zwei Flüssigkeiten sich nicht in allen Verhältnissen mischen und dass sie zwei Schichten geben, deren jede ein Dampfgemisch aussendet. Die beiden Schichten, ebenso wie ihre Dampfgemische, unterscheiden wir durch Klammern. Für die beiden Schichten selbst haben wir im Gleichgewicht nach 14)

$$\Phi_1' = (\Phi_1'), \qquad \Phi_2' = (\Phi_2').$$

Für die Dampfgemische

$$\Phi_1' = \varphi_1'', \quad \Phi_2' = \varphi_2''; \qquad (\Phi_1') = (\varphi_1''), \quad (\Phi_2') = (\varphi_2''),$$

also

43) $$\varphi_1'' = (\varphi_1''), \qquad \varphi_2'' = (\varphi_2''),$$

d. h. die Dampfgemische der beiden Schichten müssen gleichen Druck haben. Wir wir gesehen haben, ist dieses von Konowalow aus der Erfahrung bewiesen. Daraus ist dann zu schliessen, dass der Satz 42) auch für diesen Fall Gültigkeit hat, denn im extremen Falle, dass die Flüssigkeiten sich gar nicht mischen, ist der Satz ebenfalls richtig, sofern wenigstens $p_1 + p_2 = P_1 + P_2$ ist.

Wir nehmen ferner an, dass die Dämpfe dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorchen. Sind m_1, m_2 die Moleculargewichte der beiden Bestandtheile im Dampfzustande, so haben wir also:

44) $$v_1'' = \frac{R}{m_1}\frac{\vartheta}{p_1}, \qquad v_2'' = \frac{\overline{R}}{m_2}\frac{\vartheta}{p_2},$$

somit geben die Gleichungen 41):

45) $$\frac{\partial \Psi_1'}{\partial C'} = \frac{\overline{R}}{m_1}\vartheta\frac{\partial \log p_1}{\partial C'}, \qquad \frac{\partial \Psi_2'}{\partial C'} = \frac{\overline{R}}{m_2}\vartheta\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}.$$

Multipliciren wir die zweite Gleichung mit C', addiren sie zur ersten und beachten die Gleichungen 20), so folgt

46) $$\frac{1}{m_1}\frac{\partial \log p_1}{\partial C'} = -\frac{C'}{m_2}\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}$$

und ausserdem ist

47) $$v_1''\frac{\partial \log p_1}{\partial C'} = -C' v_2''\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}.$$

Setzen wir nunmehr

48) $$C' = \frac{1-x}{x}\frac{m_2}{m_1},$$

so geht die erste Gleichung über in

49) $$x\frac{\partial \log p_1}{\partial x} = -(1-x)\frac{\partial \log p_2}{\partial x}.$$

Das ist die Duhem-Margules'sche Beziehung, und es bedeutet x die Concentration des Bestandtheils 1, gemessen durch die Zahl Molekeln dieses Bestandtheiles in der flüssigen Mischung im Verhältniss zu der Zahl aller Molekeln in dieser Mischung überhaupt. Denn man hat nach der Definition

$$C' = \frac{M_2'}{M_1'} = \frac{m_2 N_2'}{m_1 N_1'},$$

woselbst N_1', N_2' die Molekelzahlen beider Bestandtheile in der flüssigen Mischung sind. Also wird

50) $$\frac{1-x}{x} = \frac{N_2'}{N_1'}, \quad x = \frac{N_1'}{N_1'+N_2'}, \quad 1-x = \frac{N_2'}{N_1'+N_2'}.$$

Herr van der Waals[1]) hat auf Grund der ihm eigenthümlichen Betrachtungsweise, insbesondere in Bezug auf die Zustandsgleichung der Substanzen, eine Formel entwickelt, welche mit der Duhem-Margules'schen gleiche Anwendung gestattet, von dieser jedoch erheblich abweicht. Gleichwohl ist sie aus dieser ableitbar[2]). Wir schreiben diese Gleichung in der Form:

$$x\,\partial \log p_1 = -(1-x)\,\partial \log p_2.$$

---

[1]) Die Continuität u. s. f., Theil 2, S. 137.

[2]) Kohnstein, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 36, S. 49.

Nun ist $p_1 = x'p$, $p_2 = (1-x')p$, wenn x' die Bedeutung von x für das Dampfgemisch hat, somit

$$\partial \log p_1 = \frac{\partial x'}{x'} + \frac{\partial p}{p}, \quad \partial \log p_2 = -\frac{\partial x'}{1-x'} + \frac{\partial p}{p}$$

und

$$x\left(\frac{\partial x'}{x'} + \frac{\partial p}{p}\right) = (1-x)\left(\frac{\partial x'}{1-x'} - \frac{\partial p}{p}\right)$$

oder

$$\frac{\partial p}{p} = \partial x' \frac{x'-x}{x'(1-x')},$$

d. h.

51) $$\frac{\partial p}{p\,\partial x'} = \frac{x'-x}{x'(1-x')},$$

was eben die **van der Waals**'sche Formel in der einen Gestalt ist. Angenähert und nur für kleine x soll auch sein:

52) $$\frac{\partial p}{p\,\partial x} = \frac{x'-x}{x(1-x)}.$$

Herr **Schreinemakers** hat die Formel 51) in der S. 530 citirten Untersuchung geprüft. Für Wasser-Phenolmischungen verschiedener Concentrationen findet er bei 75° C.:

∂p	beob.:	0	1	0	0	0	—3	—21	—73 mm
	ber.:	+0,3	+0,1	—0,5	—0,2	—1,3	—3,4	—18,5	—73,9 „
Abweichung:		—0,3	+0,9	+0,5	+0,2	+1,3	+0,4	— 2,5	+0,9 „

Für Wasser-Anilinmischungen bei 56,3°:

∂p	beob.:	+3	+1	0	0	+1	0	0	+1 mm
	ber.:	+3,1	+0,8	0	+0,5	+0,6	+0,2	+0,1	+1,8 „
Abweichung:		—0,1	+0,2	0	—0,5	+0,4	—0,2	—0,1	—0,8 „

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Beträgen ist namentlich für die erstgenannte Mischung eine gute.

Es muss nun auf etwas hingewiesen werden, was den Werth dieser und ähnlicher Beziehungen sehr einzuschränken scheint, aber zugleich zu einer interessanten und an sich wichtigen Formel führt. Zu Folge der zur **Duhem-Margules**'schen Gleichung 49) führenden Gleichungen 45) wird nämlich die erste der Gleichungen 28)

53₁) $$\frac{dp}{dC'} = +(C'-C'')\frac{\bar{R}}{m_2}\vartheta\frac{\partial \log p_2}{\partial C'}\frac{1}{v_1'-v_1''+C''(v_2'-v_2'')}.$$

v_1', v_2' darf man gegen v_1'', v_2'' vernachlässigen, dann bekommt man auch wegen 44)

$$53_2)\quad \frac{dp}{dC'} = -(C' - C'')\, m_1 \frac{\partial \log p_2}{\partial C'} \frac{1}{\frac{m_2}{p_1} C'' + \frac{m_1}{p_2}}$$

$$= -(C' - C'') \frac{m_1 p_1}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} \frac{\partial p_2}{\partial C'}.$$

Zu Folge der Gleichung 46) hat man ebenso

$$53_3)\quad \frac{dp}{dC'} = \frac{C' - C''}{C'} \frac{m_2 p_2}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} \frac{\partial p_1}{\partial C'}.$$

Da $\frac{\partial p_1}{\partial C'} + \frac{\partial p_2}{\partial C'} = \frac{dp}{dC'}$ ist, so ergiebt sich also:

$$54)\quad \frac{C' - C''}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} = -\frac{1}{m_1 p_1} + \frac{C'}{m_2 p_2}.$$

Indem wir setzen

$$55)\quad \frac{C'' m_1 p_1}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} = \pi_1, \qquad \frac{m_2 p_2}{C'' m_1 p_1 + m_2 p_2} = \pi_2,$$

geht die obige Gleichung über in

$$C' - C'' = \frac{C'}{\pi_2} - \frac{C''}{\pi_1}$$

oder

$$C'(\pi_2 - 1) - \pi_2 C'' = -\frac{\pi_2}{\pi_1} C'',$$

woraus auch folgt:

$$56)\quad \pi_1 C' + \pi_2 C'' = \frac{\pi_2}{\pi_1} C'' = \frac{m_2}{m_1} \frac{p_2}{p_1}.$$

Führen wir die Grössen x ein, die wir für das Dampfgemisch mi x' bezeichnen, so wird

$$57)\quad \frac{1-x}{x} \pi_1 + \frac{1-x'}{x'} \pi_2 = \frac{p_2}{p_1},$$

falls die Bestandtheile im Dampf dasselbe Molekulargewicht haben, wi in der Flüssigkeit. Da nun

$$58)\quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{1-x'}{x'}$$

ist, so würde folgen

$$\frac{1-x}{x} \pi_1 - \frac{1-x'}{x'} \pi_1 = 0,$$

das heisst

$$59)\quad \frac{1-x}{x} = \frac{1-x'}{x'}.$$

Die Beziehung gilt also nur dann, wenn das Concentrationsverhältniss des Dampfes so gross ist, wie das der Flüssigkeit. Nun findet das eben nur in Ausnahmefällen statt (S. 530). Andererseits können die gemachten Vernachlässigungen auf die Formel 55) keinen Einfluss haben. Es muss also etwas anderes sein, was die Anwendbarkeit der Duhem-Margules'schen Gleichung beschränkt, und dieses scheint in der Annahme zu liegen, wonach die Molekulargewichte der Bestandtheile in der flüssigen Mischung dieselben sein sollen, wie die in der dampfförmigen. Und die Duhem-Margules'sche Beziehung hätte nur für diesen Fall Bedeutung und ausserdem, falls die Bestandtheile beim Verdampfen ihr Molekulargewicht im gleichen Verhältniss ändern, wenn es nicht erhalten bleiben sollte. Darauf deuten auch die Ergebnisse der früher mitgetheilten Untersuchungen von Herrn von Zawidzki (S. 535).

Sind die Molekulargewichte für die beiden Zustände verschieden und besitzen sie für den Zustand der Bestandtheile in der Mischung die Werthe μ_1, μ_2, so hätten wir statt 48) zu setzen:

60) $$C' = \frac{1-x}{x}\frac{\mu_2}{\mu_1}.$$

Alsdann aber würde die Duhem-Margules'sche Beziehung lauten:

61) $$x\frac{\mu_1}{m_1}\frac{\partial \log p_1}{\partial x} = -(1-x)\frac{\mu_2}{m_2}\frac{\partial \log p_2}{\partial x}$$

und die van der Waals'sche 52):

62) $$\frac{\partial p}{p\,\partial x} = \frac{1}{x'(1-x')}\,\frac{x'(1-x)\frac{\mu_2}{m_2} - x(1-x')\frac{\mu_1}{m_1}}{x\frac{\mu_1}{\mu_1} + (1-x)\frac{\mu_2}{m_2}}.$$

Die Gleichungen blieben sonst bestehen, aber Gleichung 55) ginge über in

63) $$\frac{1-x}{x}\frac{\mu_2}{\mu_1}\pi_1 + \frac{1-x'}{x'}\frac{m_2}{m_1}\pi_2 = \frac{m_2}{m_1}\frac{p_2}{p_1},$$

und die 57) in

64) $$\frac{1-x}{x}\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{1-x'}{x'}\frac{m_2}{m_1}.$$

Das Verhältniss der Concentrationen im flüssigen und im Dampfzustande wäre also nicht mehr gleich, sondern stände im Verhältniss zu den Verhältnissen der Aenderungen der Molekulargewichte. Letzteres aber wird nothwendig mit der Concentration variiren, also auch ersteres.

Gemische aus drei Bestandtheilen und mehr können in ähnlicher

Weise behandelt werden, wie solche aus zwei. Man hat für drei Bestandtheile

65) $$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_3'\Phi_3' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'' + M_3''\Phi_3'',$$

und die Gleichgewichtsbedingung unter gleichen Voraussetzungen wie früher ist:

66) $$0 = \Phi_1'\delta M_1' + \Phi_2'\delta M_2' + \Phi_3'\delta M_3' + \Phi_1''\delta M_1'' + \Phi_2''\delta M_2'' + \Phi_3''\delta M_3''.$$

Zugleich muss sein

67) $$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2' + \delta M_2'' = 0, \quad \delta M_3' + \delta M_3'' = 0,$$

so dass man erhält

68) $$(\Phi_1' - \Phi_1'')\delta M_1' + (\Phi_2' - \Phi_2'')\delta M_2' + (\Phi_3' - \Phi_3'')\delta M_3' = 0,$$

also

69) $$\Phi_1' = \Phi_1'', \qquad \Phi_2' = \Phi_2'', \qquad \Phi_3' = \Phi_3'',$$

genau so, wie bei einem binären Gemisch und entsprechend der allgemeinen Theorie von Gibbs.

Die früher definirten Concentrationen definiren wir jedoch durch

70) $$C_2' = \frac{M_2'}{M_1'}, \quad C_3' = \frac{M_3'}{M_1'}; \quad C_2'' = \frac{M_2''}{M_1''}, \quad C_3'' = \frac{M_3''}{M_1''}.$$

Für das Gleichgewicht innerhalb jeder Schicht, der flüssigen und der dampfförmigen, haben wir zunächst

71) $$\begin{cases} M'\Phi' = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_3'\Phi_3', \\ M''\Phi'' = M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'' + M_3''\Phi_3'', \end{cases}$$

also wie bei Ableitung der Gleichungen 20), z. B. für die erste Schicht:

$$\left(M_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C_2'} + M_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C_2'} + M_3' \frac{\partial \Phi_3'}{\partial C_2'}\right)\delta C_2'$$
$$+ \left(M_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C_3'} + M_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C_3'} + M_3' \frac{\partial \Phi_3'}{\partial C_3'}\right)\delta C_3' = 0,$$

und da C_2' und C_3' völlig unabhängig von einander variiren können, folgt sofort:

72₁) $$\begin{cases} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C_2'} + C_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C_2'} + C_3' \frac{\partial \Phi_3'}{\partial C_2'} = 0, \\ \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C_3'} + C_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C_3'} + C_3' \frac{\partial \Phi_3'}{\partial C_3'} = 0 \end{cases}$$

und entsprechend

72₂) $$\begin{cases} \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C_2''} + C_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C_2''} + C_3'' \frac{\partial \Phi_3''}{\partial C_2''} = 0, \\ \frac{\partial \Phi_1''}{\partial C_3''} + C_2'' \frac{\partial \Phi_2''}{\partial C_3''} + C_3'' \frac{\partial \Phi_3''}{\partial C_3''} = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen unter 72) entsprechen den Gleichungen unter 20), aber ihre Zahl ist doppelt so gross, wie überhaupt die Zahl solcher Gleichungen immer doppelt so gross sein muss, wie die Zahl der Bestandtheile weniger Eins.

Wenn wir jetzt die Gleichungen 69) differenziren, indem wir ausser der Temperatur oder dem Druck die Concentrationen als Variabele ansehen, erhalten wir:

73)
$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta}\,d\vartheta + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_2'}\,dC_2' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial C_3'}\,dC_3' \\
&\qquad - \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_2''}\,dC_2'' - \frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_3''}\,dC_3'' = 0,\\
&\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta}\,d\vartheta + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_2'}\,dC_2' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial C_3'}\,dC_3' \\
&\qquad - \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''}\,dC_2'' - \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''}\,dC_3'' = 0,\\
&\frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}\,d\vartheta + \frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_2'}\,dC_2' + \frac{\partial\Phi_3'}{\partial C_3'}\,dC_3' \\
&\qquad - \frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''}\,dC_2'' - \frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''}\,dC_3'' = 0.
\end{aligned}\right.$$

Multiplicirt man die zweite Gleichung mit C_2', die dritte mit C_3' und addirt dann beide zur ersten, so erhält man nach 72_1):

$$\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C_2'\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta} + C_3'\frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta$$
$$-\left[\left(\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_2''} + C_2'\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''} + C_3'\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''}\right)dC_2''\right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial\Phi_1''}{\partial C_3''} + C_2'\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''} + C_3'\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''}\right)dC_3''\right] = 0.$$

Indem man hierin

$$C_2' = C_2' - C_2'' + C_2'',\quad C_3' = C_3' - C_3'' + C_3''$$

setzt und die Gleichungen 72_2) beachtet, wird

74_1)
$$\left[\frac{\partial(\Phi_1'-\Phi_1'')}{\partial\vartheta} + C_2'\frac{\partial(\Phi_2'-\Phi_2'')}{\partial\vartheta} + C_3'\frac{\partial(\Phi_3'-\Phi_3'')}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta$$
$$-\left[(C_2'-C_2'')\left(\frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_2''}\,dC_2'' + \frac{\partial\Phi_2''}{\partial C_3''}\,dC_3''\right)\right.$$
$$\left. + (C_3'-C_3'')\left(\frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_2''}\,dC_2'' + \frac{\partial\Phi_3''}{\partial C_3''}\,dC_3''\right)\right] = 0$$

und entsprechend



In beiden Fällen ist (ϑ') zu gross; im ersten Falle ist die Uebereinstimmung mit ϑ' noch leidlich, im zweiten jedoch recht unbefriedigend.

In anderen Fällen zeigt sich jedoch (ϑ') zu klein, oder erst zu gross und dann zu klein. Hierfür zwei Beispiele, Benzol-Aether- und Aether-Diäthylaminmischungen, beide nach den Ermittelungen von C. G. Schmidt.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Procentgehalt		Kritische Temperatur	
Benzol	Aether	beob.	ber.	Aether	Diäthylamin	beob.	ber.
100	0	296.4	—	0	100	222,9	—
47,3	52,7	242,3	242,1	53,6	46,4	204,9	207,3
36,0	64,0	231.4	230,6	69,5	30,5	203,7	202,7
28,4	71,6	224.5	223,7	83,4	16,6	200,2	198,6
14,2	85,8	209.9	208,1	90,0	10,0	196,9	196,7
0	0	193,5	—	100	0	193,8	—

Allgemein kann die Strauss'sche Regel nicht zutreffen. Herr Kuenen [1]) hat nachgewiesen, dass man die kritische Temperatur einer Substanz durch Hinzufügen einer anderen Substanz mit höherer kritischer Temperatur sogar erniedrigen kann. Dieses trifft zu bei Mischungen von C_2H_6 mit N_2O. Ersterem Stoff kommt die kritische Temperatur 32°, letzterem die 36° zu; die kritische Temperatur der Gemische, welche mehr als 0,1 C_2H_6 enthalten, liegt aber sogar unterhalb 32°, und es zeigt die Mischung mit gleichen Theilen C_2H_6 und N_2O die niedrigste kritische Temperatur.

Die Existenz einer kritischen Temperatur für Mischungen ist von Andrews und Anderen auch dadurch nachgewiesen worden, dass Mischungen von Gasen bei gewissen Temperaturen und oberhalb derselben sich unter keinem Druck mehr verflüssigen liessen. So vermochte Andrews eine Mischung von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff selbst nicht bei 2° zu verflüssigen, während doch die kritische Temperatur wenigstens der Kohlensäure über 30° beträgt. Die Mischung verhielt sich also als ein homogener Körper. Nahm er 6 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff, so gelang bei 3,5° C. die Verflüssigung, wenn der Druck 48,3 Atm. betrug. Indessen wurde nur ein Theil verflüssigt; sollte die ganze Mischung verflüssigt werden, so stieg der Druck auf 102 Atm.

Neuerdings hat Herr Caubet[1]) die Verhältnisse beim Verflüssigen von Gasgemischen einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und zwar an Mischungen aus Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Methylchlorid, Methylchlorid und Schwefeldioxyd. Den kritischen Zustand eines Gemisches erkennt er nicht an dem ersten Auftreten einer Flüssigkeitsmenge im Gemisch, sondern daran, dass das Gemisch bei jeder Störung seines Gleichgewichtes sofort ganz sich condensirt. Vorher wird schon Verflüssigung eines Theiles eingetreten sein. Es kann sogar geschehen, und geschieht auch, dass der kritische Zustand ein labiler ist, indem die Flüssigkeit sofort wieder zum Theil verdampft und so sich wieder zwei Phasen bilden, wenn die Störung aufgehört hat, nur soll er überhaupt möglich sein und eintreten können. Demnach wird das Verhalten einer Kohlendioxyd-Schwefeldioxydmischung von mittlerer Concentration (d. h. eine Concentration, bei der sich das Gemisch wie eine homogene Phase verhielt), wie folgt geschildert. Bei 88° war das Gemisch zunächst im homogenen Zustande eines ungesättigten Dampfes, bis der Druck so weit vermehrt wurde, dass das specifische Volumen 5,41 betrug. In diesem Moment war das Gemisch ein gesättigter Dampf und verflüssigte sich allmählich mit Verringerung des Volumens, indessen nur bis die Flüssigkeit einen bestimmten Betrag erreicht hatte, dann begann die Flüssigkeit wieder zu verdampfen und war fast verschwunden wenn das specifische Volumen 2,295 betrug. Das ist die schon früher (S. 441) hervorgehobene Erscheinung und sie fand sich ebenso bei 89,6° C. und 91,4° C. Die beiden specifischen Volumina, für welche das Gemisch als gesättigter Dampf auftrat, rückten einander mit wachsender Temperatur immer näher. Es wird also eine Temperatur geben, sie wird als maximale bezeichnet, bei der sie zusammenfallen und dann hat das Gemisch als gesättigter Dampf nur eine Dichte. Geht man dagegen zu niedrigeren Temperaturen, so fand sich, das bei 86 und $p = 93$ Atm. der vorhin als kritisch bezeichnete Zustand eintrat. Zwischen dieser kritischen Temperatur 86° und der maximalen 92,8 kommt nur theilweise Verflüssigung in dem früher bezeichneten Sinne zu Stande, über der maximalen Temperatur wird überhaupt keine Verflüssigung erfolgen, unterhalb der kritischen Temperatur lässt sich das Gemisch dauernd und vollständig verflüssigen. Diese Erscheinungen finden nicht bloss bei Gemischen der definirten mittleren Concentration statt, sondern überhaupt allgemein. Bestimmt man die kritischen Temperaturen von Gemischen aller Concentrationen, so gehen diese bei den zuerst genannten Stoffen von der kritischen Temperatur des Kohlendioxyds (31,4° C.) zu der des Schwefeldioxyds (156° C.) in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 40 (1902), S. 257 ff. Die Abhandlung enthält auch eine angenehme Bibliographie.

[redacted]

80. Dampfspannung über Lösungen nicht flüchtiger Stoffe. Dampfspannungserniedrigung.

Wenn Mischungen oder Lösungen neben dem Lösungsmittel nur nicht flüchtige Stoffe enthalten, lassen letztere sich nicht mit verdampfen und der Dampf über ihnen besteht nur aus dem Dampf des Lösungsmittels. Die Theorie dieser Verhältnisse können wir in ganz derselben Weise entwickeln, wie die des voraufgehenden Falles. Indem wir nämlich ansetzen

$$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M_2''\Phi_2'',$$

haben wir zu beachten erstens, dass $M_2'' = 0$ ist, falls die Menge des Lösungsmittels mit M_1' bezeichnet wird, und ferner dass Gleichgewicht nur dann bestehen kann, wenn die Verdampfung des Lösungsmittels durch Ausfallen gelöster Substanz verhindert wird. Wir haben uns also die Lösung einerseits mit dem Dampf ihres Lösungsmittels, andererseits mit der festen Phase ihres gelösten Stoffes in Berührung zu denken, wie S. 520. Bezeichnen wir die Menge des festen Stoffes mit M''', das Potential mit Φ''', so wäre also

$$1) \qquad M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + M_1''\Phi_1'' + M'''\Phi'''.$$

Sehen wir von Fällen der Hydratisirung beim Lösen ab, so hätten wir zwei Bestandtheile in drei Phasen, also ein vollständig heterogenes Gleichgewicht, welches nur in einem einzigen Falle bestehen könnte, so dass Concentration und Dampfdruck allein durch die Temperatur schon bestimmt sind. Diesen Fall haben wir schon behandelt bei der Ableitung der Kirchhoff'schen Gleichung auf S. 514. Wir fanden als Beziehung für die Verdünnungswärme Λ

$$2) \quad J\Lambda d\vartheta = \vartheta d\pi\, [(v'' - v') + C'\,(v''' - v')] - \vartheta dp'\,(v_1'' - v_2'),$$

wo, um es zu wiederholen, π der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung, p' der über dem reinen Lösungsmittel war. Bei Annahme der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung ergab sich dann für die Kirchhoff'sche Gleichung

$$3) \qquad J\Lambda = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta^2\,\frac{d}{d\vartheta}\log\frac{\pi}{p'}.$$

Diese Gleichung gilt ihrer Herleitung nach (vergl. S. 514) zunächst nur für gesättigte Lösungen und Λ bedeutet die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn zu 1 g der zu lösenden Substanz so viel Wasser gethan wird, dass die Lösung gesättigt ist. Wie wir bald sehen werden, kann man jedoch die Gleichung, formell wenigstens, auf ungesättigte Lösungen ausdehnen. Da jeder Temperatur eine höchste

Concentration zugehört, so ist letztere in der Kirchhoff'schen Formel als Function der Temperatur anzusehen. Indem nun π Function der Concentration und der Temperatur sein kann, während p' nur von der Temperatur abhängt, hätte man also

$$4)\qquad J\Lambda = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta^2\left(\frac{\partial \log \frac{\pi}{p'}}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \log \pi}{\partial C'}\,\frac{\partial C'}{\partial \vartheta}\right).$$

Denkt man sich aber in der Function, welche π durch ϑ, C' ausdrückt, C' durch seine Darstellung als Function von ϑ ersetzt, so kann man die Formel in der Gestalt

$$5)\qquad J\Lambda = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta^2\,\frac{\partial}{\partial \vartheta}\log\frac{\pi}{p'}$$

stehen lassen. Wir ändern diese Formel etwas, indem wir schreiben

$$6)\qquad J\Lambda = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta^2\,\frac{\partial}{\partial \vartheta}\log\left(1 - \frac{p' - \pi}{p'}\right).$$

Die Grösse $p' - \pi$ heisst die absolute Dampfdruckerniedrigung durch Anwesenheit der Lösung, die $\frac{p' - \pi}{p'}$ die relative Dampfdruckerniedrigung.

Es hat nun von Babo eine Reihe Ergebnisse mitgetheilt, aus denen er die als Babo'sches Gesetz bekannte Regel ableitete, dass die relative Dampfdruckerniedrigung über Lösungen nicht flüchtiger Stoffe von der Temperatur unabhängig ist. Trifft das zu, so hat das zur Consequenz, dass zunächst für gesättigte Lösungen $\Lambda = 0$ ist. Diese Folgerung hat schon Kirchhoff gezogen. Da nun viele Salzlösungen zweifellos Verdünnungswärme haben, ist entweder die Kirchhoff'sche Gleichung ungenau oder das Babo'sche Gesetz. Wüllner hat die Spannkraftsverminderung des Wassers durch viele Salze untersucht und geglaubt, den Schluss ziehen zu müssen, dass das Babo'sche Gesetz nicht zutrifft, die relative Verminderung vielmehr durchaus von der Temperatur abhängt. Aus den von ihm mitgetheilten Ergebnissen[1]) kann man in der That kaum etwas anderes schliessen. Ich führe aus der grossen Fülle der Angaben nur drei charakteristische an.

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 103, S. 530 ff.; Bd. 105, S. 85 u. a. a. O.



Wasser-Kochsalz.

t °C.	p'	Procente Kochsalz				
		5	10	15	20	30
		$p' - \pi$ mm				
19,9	17,28	0,98	1,47	2,27	—	4,06
29,9	31,36	1,11	2,05	3,48	—	6,39
40,9	57,61	2,07	3,56	5,75	—	11,61
49,8	91,09	2,84	5,61	8,98	11,36	18,20
57,9	134,88	4,05	8,11	11,08	16,62	26,64
68,6	219,36	6,83	12,84	17,80	27,49	—
72,2	256,27	—	14,51	21,42	30,20	—
82,2	388,33	—	21,58	—	46,20	—
91,2	549,92	15,84	32,37	—	66,70	—
100,7	779,26	—	49,31	—	94,99	—

Wasser-Kalisalpeter.

t °C.	p'	Procente Kalisalpeter				
		5	10	15	20	25
		$p' - \pi$ mm				
38,4	50,38	0,49	0,99	1,48	1,88	2,38
47,0	79,09	0,99	1,78	2,48	3,37	4,46
60,9	155,13	1,88	3,56	5,24	6,52	8,31
70,3	234,18	2,76	5,42	8,05	10,02	12,85
81,0	369,28	4,43	7,86	13,10	16,00	19,60
93,3	595,09	6,88	13,77	20,45	27,73	34,72
100,6	776,48	11,29	21,21	32,21	40,46	—

Beide Tabellen zeigen auf das Deutlichste, dass $\frac{p' - \pi}{\pi'}$ keineswegs einen von der Temperatur unabhängigen Gang hat, für gleiche Concentration constant ist. So würde man in der Chlornatriumlösung von 5 Proc. aus dem Werthe von $p' - \pi$ bei 19,9° C. für 91,2° C. einen solchen von etwa 32 erwarten, während der ermittelte nur 15,84, also wenig mehr als die Hälfte davon beträgt. Andererseits sollte bei einer Lösung von Kalisalpeter von 5 Proc. Stärke, aus dem Werthe des $p' - \pi$ für 38,4° C. beurtheilt, der bei 100,6° C. gegen 7,7 sein, er ist aber 11,29, also erheblich grösser. Aehnlich verhält sich Natronsalpeter, während die anderen, von Wüllner untersuchten Substanzen sich wie Chlornatriumlösung verhalten. Jedenfalls also widersprechen

$2 K_2CO_3 3 H_2O$ und kohlensaurem Natron; **auch hier haben** sungen geringerer Concentration Neigung, **dem Babo'schen** einigermaassen zu entsprechen, die höher **concentrirten dagege** bei diesen fällt μ ständig, während es bei jenen erst fällt, dann

Anders im folgenden Beispiel.

p'	Salpetersaures Natron. M			
	15,20	26,34	52,47	91,11
mm	μ			
35,0	2,44	2,82	2,94	2,89
70,2	3,00	3,46	3,31	2,97
141,7	3,30	3,40	3,26	2,94
219,9	3,53	3,58	3,29	3,00
303,9	3,59	3,60	3,36	3,04
391,7	3,56	3,47	3,33	3,04
468,4	3,58	3,54	3,37	3,05
580,1	3,63	3,59	3,37	3,05
642,3	3,67	3,59	3,39	3,05
767,3	3,55	3,58	3,35	3,02

Hier **wächst** μ durchschnittlich mit steigender Temper ferner haben hier gerade die höheren Concentrationen die Nei Babo'schen Gesetze zu folgen, die niedrigen nicht. Nun mals anders verlaufendes Beispiel.

p'	Chlorammonium M		
	6,06	24,83	28.53
mm	μ		
43,2	—	5,52	5,53
72,7	—	5,90	5,87
99,7	—	5,80	5,86
238,8	—	5,75	5,87
305,0	5,04	5,67	5.78
366,8	5.44	5,68	5,86
542,5	5,22	5 65	5,81
581,8	4,96	5,62	5,80
673,0	4,78	5.57	5,74
768,1	5,09	5,50	5,74

Aehnlich verhalten sich Lösungen von Bro kalium und von anderen Salzen.



haben kann, ist es doch nicht ohne Interesse, einige seiner Folgerungen anzuführen. Die erste besteht darin, dass nach der Kirchhoff'schen Gleichung für die Verdünnungswärme Lösungen, die dem Babo'schen Gesetze entsprechen, keine solche Verdünnungswärme haben, es ist für sie $\Lambda = 0$. Nun ist nach der Duhem'schen Gleichung 79_2) auf S. 521:

$$J\int \Lambda\, dC' = \int_0^{C'} \left(\vartheta \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial\vartheta\,\partial C'} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}\right) dC'.$$

Soll Λ unter allen Umständen Null sein, d. h. auch für alle Temperaturen, so muss $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'}$ proportional ϑ und einer Function nur von C', ausser von p, sein. Nennen wir diese Ψ_1', so wäre

8) $$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} = \vartheta\, \Psi_1'(C', p)$$

und dann ist der Klammerausdruck unter dem Integral rechter Hand identisch Null. Ist das aber der Fall, so wird nach Gleichung 84) auf S. 522 auch

9) $$\lambda - \overline{\lambda} = 0.$$

Also folgt, dass Lösungen, welche dem Babo'schen Gesetz entsprechen, immer die gleiche Lösungswärme haben, nämlich die im gesättigten Zustande. Letztere aber erhalten wir in folgender Weise. Wenn die Lösung und ihr Salz allein neben einander bestehen, so wird die Lösung jedenfalls im Gleichgewicht mit dem Salz sein, wenn sie gesättigt ist. Bedeutet wie früher (Φ_2''') das Potential, (M_2''') die Masse des freien Salzes, so dass

10) $$M\Phi = M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2' + (M_2''')(\Phi_2''')$$

ist, so giebt die Gleichgewichtsbedingung für constanten Druck und constante Temperatur genau wie früher (S. 521), wo in Gleichung 75) nur $k = 0$ zu setzen ist, indem wir von der Hydratisirung absehen,

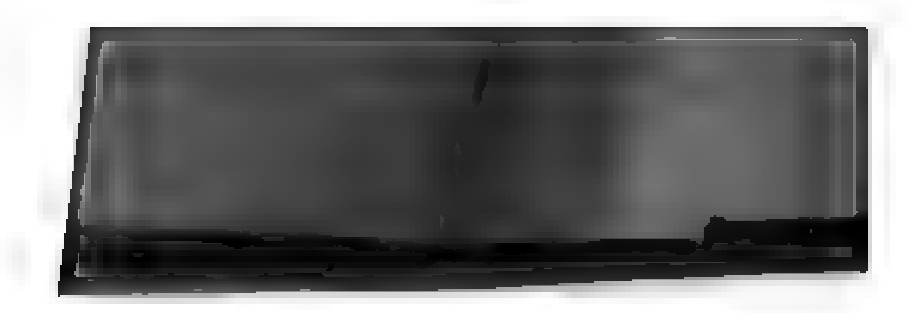
11) $$\Phi_2' = (\Phi_2'''),$$

wobei zugleich, weil auch in der Lösung Gleichgewicht bestehen muss,

$$\frac{\partial \Phi_1'}{\partial C'} + C' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial C'} = 0$$

ist [Gleichungen 20), S. 537]. Die Concentration muss eine Function von Druck und Temperatur sein. Nun können wir die bei Lösung einer Masse $\delta M_2'''$ entstehende Lösungswärme auch ausdrücken durch

$$-\lambda\,\delta(M_2''') = -\vartheta\,\delta(MS).$$



Zurückkehrend zu Herrn Tammann's Untersuchungen f
noch eine kinetische Betrachtung an, die er an die von ihm erl
Ergebnisse anschliesst. Steigt Wasserdampf von reinem Wasse
seits und von einer Salzlösung andererseits auf, und ist das Mol
gewicht des Dampfes im ersten Fall m, im zweiten m' und die
kulare Geschwindigkeit v bezw. v', die Molekelzahl in der Raum
N bezw. N', so muss sein

16) $$p' : \pi = N \frac{m v^2}{2} : N' \frac{m' v'^2}{2}.$$

Da wir Wasserdampf immer wie ein ideales Gas betrachten dürfe

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{m' v'^2}{2}$$

und wie bei Gasen

17) $$p' : \pi = N : N'.$$

Also haben wir, wenn noch eine Lösung in Betracht gezogen wird
die π, N' sind π_1, N'_1, auch

$$p' : \pi_1 = N : N'_1.$$

Somit ergiebt sich

18) $$(p' - \pi) : (p' - \pi_1) = (N - N') : (N - N'_1).$$

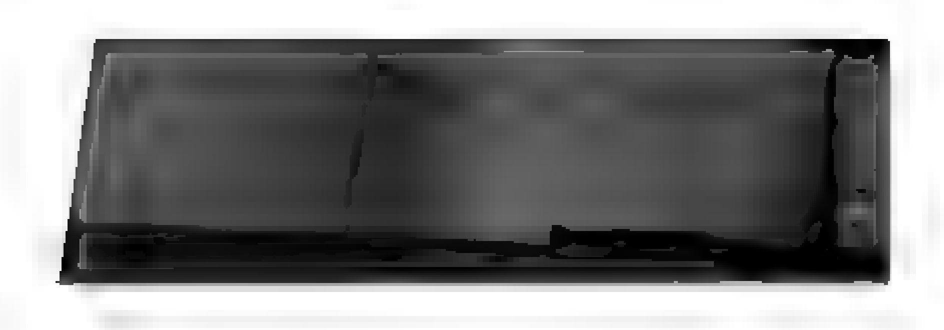
$N - N'$, $N - N'_1$ können wir den Molekelzahlen des Sal
den Lösungen proportional ansehen, dann wird sein

19) $$(N - N') : (N - N'_1) = n : n_1,$$

wenn n, n_1 die Molekelzahlen des Salzes in den beiden Lösung
bezogen auf Raumeinheit. Also dass man bekommt

20) $$(p' - \pi) : (p' - \pi_1) = n : n_1.$$

Die Spannkraftserniedrigung wäre proportional der Mole
Salzes, was leicht vorstellbar ist. Denn da die Salzmolekel
dampfen, sind sie den Wassermolekeln im Wege und hind
wegung ins Freie, und hindern sie um so mehr, in je g
sie vorhanden sind. Das gälte allgemein, ob Dissociation
nicht (die Zahlen n, n_1 wären nur richtig anzunehmen), f
die Grösse der Molekeln auch noch in Betracht kommt.
Salze haben jedoch selbst noch eine Dampfspannung,
Wasser bei steigender Temperatur allmählich abgeben.
Wasser beim Lösen vollständig ab, so verhalten sie
flüchtige Stoffe. Behalten sie jedoch einen Theil ihres
Lösung und geben es dort erst mit steigender Tempe
ab, so betheiligen sie sich zuerst an der Dampfspannun
ihren Einfluss erst allmählich, daher erscheint die Da
gung erst zu gering und steigt allmählich auf den



Mit diesen Betrachtungen in einem gewissen Zusammenhang steht, was nunmehr weiteres von **Wüllner's** Untersuchungen über das Verhalten der Salzlösungen zu sagen ist. Der genannte hat nämlich hinsichtlich der Abhängigkeit von der Concentration aus diesen Untersuchungen den Schluss gezogen, dass die relative Dampfdruckerniedrigung dieser Concentration nahezu proportional geht. So sollte sie für Kochsalz und Glaubersalz bei Hinzufügung von 1 Thl. Salz auf 100 Thle. Wasser bei allen Concentrationen gleichviel betragen, 0,00601 bezw. 0,00236. Bei salpetersaurem Natron, salpetersaurem Kali und Chlorkalium sollte sie mit wachsender Temperatur etwas zunehmen, bei einfach schwefelsaurem Kali und bei Rohrzucker im Gegentheil etwas abnehmen. Der erste und zweite Fall ist auch aus den oben (S. 560) gegebenen Tabellen zu beurtheilen. Dabei macht **Wüllner** darauf aufmerksam, dass man bei manchen Salzen, welche Krystallwasser enthalten, dieses vom Gewicht abzuziehen, die Salze in der Lösung also wie trockene Salze zu behandeln hätte, was bei Glaubersalz und Kupfervitriol zutreffen soll. Andere solche Salze dagegen soll man auch in der Lösung als wasserhaltig ansehen, wie Chlorcalcium, Kalihydrat. Noch andere sind in der Lösung als höhere Hydrate zu berechnen, wie Aetzkali, statt als einfaches Hydrat, in Lösung als fünffaches, Zinkvitriol, statt als siebenfaches, in Lösung als zehnfaches. Sonst soll das Proportionalitätsgesetz zu unrichtigen Ergebnissen führen.

Den letztangegebenen Berechnungsweisen des Salzgehaltes wir
man wohl zustimmen. Herr Tammann[1]) ist zu folgenden Ergebnisse
gelangt.

Bezieht man sich wieder auf die relative Spannkraftserniedrigu
μ für 1 Gewichtsprocent Salz, so genügt zur Darstellung des Verla
dieser Grösse mit wachsender Concentration vielfach eine gerade Li
so für $NaCl$ innerhalb des Concentrationsgebiets $n = 1$ bis $n = 6$
durch $\mu = 5.44 + 0,199\,n$ dargestellte, für $KHSO_4$ von $n = 0,$
$n = 8,5$ die durch $\mu = 2,13 - 0,006\,n$ gegebene. In anderen F
genügen zwei gerade Linien, die in einem Winkel zusammenstosse
ist bei $KCNS$ von $n = 0,7$ bis $n = 5,3$, das $\mu = 3,07 + 0,$
dagegen von $n = 5,3$ bis $n = 27$ das $\mu = 3,93 - 0,063\,n$. N
anderen Fällen genügen auch zwei gerade Linien nicht,
CH_3COONa, wo von $n = 1$ bis $n = 9$ drei solche Linien
werden müssen. Endlich muss man bei vielen Salzen zur D
durch Curven greifen, wie bei $LiCl$, $LiBr$, H_3PO_4 u. s. f.
sollen wesentlich Salze sein, die sich in Wasser in grosser M
was ja auch zu erwarten steht. Tammann macht auch
sicht Mendelejeff's aufmerksam, wonach die Stellen der A
der Darstellung (Knicke in den Curven), also auch der A

---

[1]) l. c. S. 703 ff. Die Abhandlung enthält eine sehr aust



mittels über der Lösung ist. Ich bezeichne ersteres mit r_L, mit v''_L, also

$$25)\qquad \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'} = \frac{J r_L}{\vartheta v_L},$$

und wenn man das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz auf de anwenden darf,

$$26)\qquad J r_L = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial \log \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'}.$$

Die Energieänderung ist also unter Fortlassung des Volumens dampften Wassers im flüssigen Zustande

$$27)\qquad \varDelta U' = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial \log \pi}{\partial \vartheta}\right)_{C'} - \pi v_L.$$

Wenn wir andererseits eine Dampfmenge von der Masse 1 au Wasserdampf gleicher Temperatur condensiren und zur Lö Ersatz des verdunsteten Wassers hinzufügen, ist die Energieä

$$28)\qquad \varDelta U'' = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \frac{\partial \log p'}{\partial \vartheta} - p' v_W + J\varDelta,$$

wo $\varDelta$ die Verdünnungswärme bei der Concentration C' und specifische Volumen des reinen Wasserdampfes bedeutet. Hier da wir $\pi v_L = p' v_W$ anzusetzen haben,

$$29)\qquad J\varDelta = \frac{\overline{R}}{m} \vartheta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \frac{\pi}{p'}\right)_{C'},$$

eine Gleichung für die Verdünnungswärme, genau entspreck Kirchhoff'schen, nur dass hier, wo die Concentration willk die Differentiation für constante Concentration ausgeführt w

Alle Versuche thun dar, dass für geringe Concentratio nahe gleich p' ist. So beträgt die Spannkraft p' des Wa bei 0^0 bekanntlich 4,569 mm. Nennt man mit Dieterici lösung eine solche, die neben 1000 g Wasser 1 Grammm lösten Substanz enthält und misst die Concentration C' in solchen Normallösung (die also 1 Grammmolekel der w lösten Substanz und $\frac{1000}{18} = 55{,}55$ Grammmolekeln Hydrat und nicht Hydrat), so hat man z. B. nach folgende zusammengehörige Werthe:

gewichten bei Salzen, welche eine ähnliche *Zusammensetzung haben*", dass also unter gleichen Verhältnissen die molekulare *Dampfspannungserniedrigung* bei Salzen ähnlicher Zusammensetzung *gleich ist*. Die „gleichen Umstände" beziehen sich erstens auf *gleiche* Temperatur, zweitens auf entsprechende Concentration; letztere wird, wie wir später sehen werden, durch die Zahl Molekeln gemessen, welche vom Salz in einer bestimmten Zahl Wassermolekeln in Lösung sich befindet. Dieses kann von vornherein vermuthet werden, da mit der Zahl Salzmolekeln die Behinderung der Beweglichkeit der Wassermolekeln wachsen muss (S. 564). Ferner wird als Molekulargewicht das des Salzes in Lösung zu nehmen sein, denn die Behinderung muss mit dessen Grösse zunehmen. Herr Tammann hat ohne Rücksicht auf die Molekelzahlen des Salzes in den Lösungen die relativen Dampfdruckerniedrigungen für ein Gewichtsprocent gelösten Salzes (die Grössen μ) mit den Molekulargewichten der Salze im freien Zustande multiplicirt. Trotz dieser doppelten Abweichung ergab sich eine ganz gute Uebereinstimmung mit jenem Satze, wenn man möglichst schwache Lösungen nahm. Ich führe einige Gruppen von ähnlichen Salzen auf, wobei freilich nicht immer zu unterscheiden ist, welche Salze als „ähnlich" zusammenzunehmen sind, *m* bedeutet das Molekulargewicht.

Salz	m	μ	$m\mu$	Salz	m	μ	$m\mu$
KCl	74,6	4,42	330	NaCl	58,4	5,90	344
KBr	119,1	2,71	322	NaBr	102,7	3,49	359
KJ	165.5	1,88	312	NaJ	149,9	2,22	333
KF	58,1	5,92	343	RbCl	120,9	2,65	321
KCNS	97,0	3,47	327	CsCl	168,5	2,05	345
K_2SO_4	174,4	1,99	347	Na_2SO_4	142,2	2,37	337
KNO_3	101,2	2,99	302	$NaNO_3$	85,1	3,55	302
$KClO_3$	112,6	2,31	(260)	$NaClO_3$	106,5	2,88	307
$FeSO_4\,5H_2O$	242,0	0,61	147	$BaCl_2\,2H_2O$	244,1	1,91	467
$CuSO_4\,5H_2O$	249,5	0,53	132	$SrCl_2\,6H_2O$	266,4	1,55	406
$NiSO_4\,6H_2O$	263,0	0,50	132	$CaCl_2\,6H_2O$	218,9	1,97	422
$CoSO_4\,6H_2O$	263,0	0,46	121	$MgCl_2\,6H_2O$	202,9	2,27	460
$ZnSO_4\,6H_2O$	269,0	0,46	122	$BaBr_2\,2H_2O$	333,1	1,52	505
$MnSO_4\,6H_2O$	259,0	0,42	109	$SrBr_2\,6H_2O$	355,4	1,27	450
$NaSO_4\,6H_2O$	228.1	0,63	143	$CaBr_2\,6H_2O$	307,5	1,67	513
$BeSO_4\,4H_2O$	177,0	0,80	141	$MgBr_2\,6H_2O$	291,9	1.73	504

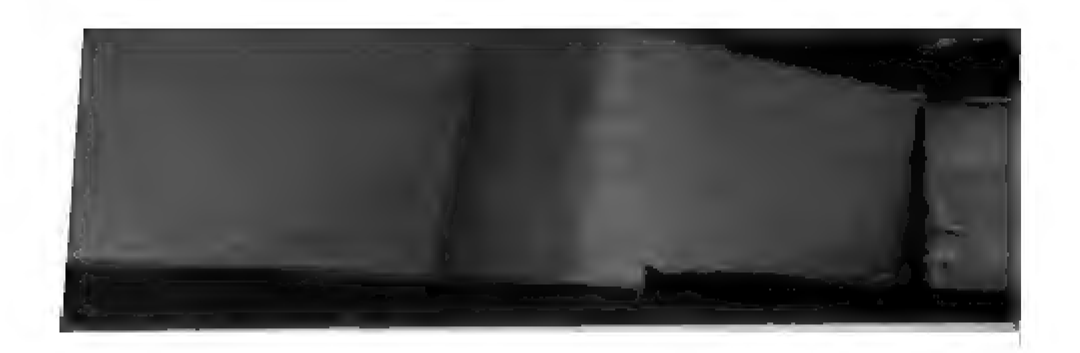
In jeder Gruppe stimmen die Zahlen mit einander ziemlich gut überein, in der ersten Gruppe fällt die Zahl für $KClO_3$ etwas heraus. Eine noch grössere Differenz findet sich für $Be_2(SO_4)_3 + 12H_2O$ mit $m\mu = 425$ und dem ähnlich zusammengesetzten Salz $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ mit $m\mu = 209$. Vielleicht besteht in diesen Fällen die Aehn-



Gewichtsprocent H_2SO_4	Molekeln H_2O in 100 H_2SO_4	Gefriertemperatur °C.
H_2SO_4 krystallisirt aus		
100,00	0	+ 10,35
99,04	5,26	+ 4,65
98,03	10,91	— 1,68
97,03	16,70	— 8,09
95,52	25,54	— 18,27
94,03	34,56	— 33,00
Monohydrat krystallisirt aus		
93,03	40,78	— 32,0
92,02	47,19	— 20,0
91,1	53,21	— 12,74
88,04	74,01	+ 2,77
85,68	91,04	+ 8,03
84,00	103,71	+ 8,40
82,04	119,19	+ 5,93
79,89	137,07	— 0,25
78,00	153,70	— 8,70
75,89	173,00	— 22,0
73,22	199,24	nicht mehr
71,47	217,37	zu ermitteln

Gewichtsprocent H_2SO_4	Molekeln H_2SO_4 in 100 H_2O
Tetrahydrat krystallis	
69,14	41,13
65,06	34,12
60,08	27,64
56,69	24,23
49,72	18,16
44,50	14,72
39,95	12,21
38,49	11,49
Wasser krystallisirt	
37,54	11,09
34,87	10,29
29,93	7,84
22,95	5,45
18,01	4,03
11,96	2,49
9,97	2,03
7,94	1,58
5,93	1,16
5,00	0,97
4,19	0,80
3,99	0,76
3,00	0,57

Dieses Beispiel ist ungemein lehrreich. Von Lösung in Schwefelsäure scheidet sich Schwefelsäure oder ein aus, von Lösungen von Schwefelsäure in Wasser scheid jedenfalls Wasser aus. Der Uebergang zwischen de gliedern wird durch Hydrate vermittelt, die um so wa je näher die Concentration der des Wassers kommt ur ärmer, je näher die Concentration der des anderen E Ein solches Verhalten würde man erwarten, und es fir anderen angeführten Beispielen statt und wird auch b den bald folgenden. Ferner sieht man, wie auch hier tur keinen einfachen Gang zeigt. Von Schwefelsäur erst so rasch, dass bei einer Concentrationsabnah mehr als 43° C. gesunken ist. Dann steigt sie w mehr als 41° C. hochgeht, wenn die Concentrat Nun geht sie aber wieder nieder, und zwar vo Sturz, um darauf zu steigen, zu fallen und Uebergangsstellen sind durch das Wechseln de



Lösungen oft recht verwickelt sind, hat man ja auch anderweitig erkannt. Rüdorff schon hat die „Mehrfachen Erstarrungspunkte" bei Metalllegirungen genauer beobachtet. Sind Blei und Zinn zusammen geschmolzen und erkalten sie zusammen, so tritt bei einer bestimmten Temperatur eine plötzliche Verlangsamung der Erkaltung ein, was den ersten Erstarrungspunkt giebt, es scheidet ein festes Metallgemisch aus, welches eine andere Zusammensetzung hat als das ursprüngliche. Dann geht die Erkaltung weiter, bis sie abermals aufgehalten wird, das giebt den zweiten Erstarrungspunkt. Die Verhältnisse liegen hier so wie bei Mischungen, welche in zwei und mehr Schichten bestehen, wenn die betreffenden Bestandtheile sich nicht in allen Verhältnissen lösen. Bei fallender Temperatur ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse, die Metalle mischen sich nicht mehr in allen Verhältnissen und so scheidet sich die ganze Mischung, im einfachsten Falle, in zwei Mischungen, in denen die Rolle des Lösungsmittels unter den Bestandtheilen vertauscht ist. Die beiden Mischungen können und werden verschiedene Erstarrungstemperaturen haben, und es kann eine aus der anderen, die noch flüssig bleibt, als fest ausfallen. Das giebt den ersten Erstarrungspunkt. Der zweite folgt, wenn auch die zweit Mischung erstarrt. Aber selbstverständlich können sich auch Misc krystallisirungen bilden.

Man kann jedoch diese Verhältnisse noch etwas genauer verfolg Es hat nämlich Rüdorff[1]) durch eine grosse Reihe von Beobachtungen festgestellt, dass die Gefriertemperatur einer Lösung tiefer liegt als die des Lösungsmittels, und um so tiefer, je concentr die Lösung ist. Kennt man die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta\vartheta$ die Concentration C', so sollte dabei

$$1) \qquad \frac{\Delta\vartheta}{C'} = Const$$

sein. Ich führe einige Zahlen zur Beurtheilung an, C' ist ge Gewichtsprocenten.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Man sieht, die Regel Rüdorff's stimmt ziemlich gu salz und Chlorcalcium steigt die Gefrierpunktserniedrigu sender Concentration rascher als diese, bei dem Chlor fällt sie etwas, ebenso bei salpetersaurem Natron und s Ammoniak. Bei manchen Salzen muss man bei der Ang Krystallwassergehalt zum Abzug bringen, sonst bekomm eine zu kleine Zahl, so ergab das Hydrat NaCl + 4 salzes für die Grösse — $\frac{\Delta\vartheta}{C'}$ nur 0,342 statt mindesten verhielten sich die Chlorcalciumhydrate, das Hydrat